



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**FORMULACE INKOUSTŮ PRO MATERIÁLOVÝ TISK
CHEMICKÝCH ZNAČEK**

INK FORMULATION FOR CHEMICAL LABELS PRINTING

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Ivana Martiniaková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1367/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Ivana Martiniaková**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **prof. Ing. Michal Veselý, CSc.**

Název diplomové práce:

Formulace inkoustů pro materiálový tisk chemických značek

Zadání diplomové práce:

1. Připravte literární rešerši o XRF stanovení koncentrace prvků se zaměřením na chemické značky.
2. Připravte tiskové formulace směsí vybraných oxidů pro sítotisk a tamponový tisk.
3. Optimalizujte složení tiskové formulace z hlediska detekovatelnosti.
4. Pro stanovení koncentrace prvků použijte techniku XRF.
5. Připravte tištěné značky sítotiskem a tamponovým tiskem.
6. Výsledky diskutujte.

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Ivana Martiniaková
student(ka)

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Táto diplomová práca sa zaoberá štúdiom účinku jednotlivých zložiek tlačových kompozíc určených pre materiálú tlač identifikačných kódov, čítaných pomocou röntgenovej fluorescence. Boli použité dve tlačové technológie – sieťotlač a tampónová tlač. Bolo optimalizované zloženie tlačových kompozíc z hľadiska vizuálneho rozpoznania, opakovateľnosti tlače, obsahu sušiny poskytujúci röntgenofluorescenčný signál, rozlíšenie signálu jednotlivých komponentov a taktiež optimalizáciu procesu materiálnej tlače vedúcu k tvorbe neviditeľných identifikačných značiek pre archívne dokumenty.

ABSTRACT

This diploma theses is about the study of the effect of individual components of printing compositions intended for material printing of identification codes, read by X-ray fluorescence. Two printing technologies were used – screen printing and pad printing. The composition of the print compositions has been optimized in term of visual recognition, print repeatability, a dry matter content providing an X-ray fluorescence signal, as well as optimization of the material print process leading to the creation of invisible identification tags for archive documents.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

XRF, chemické značky, sieťotlač, tampónová tlač, ochranné prvky

KEY WORDS

XRF, chemical labels, screen printing, pad printing, protective tags

MARTINIAKOVÁ, Ivana. *Formulace inkoustů pro materiálový tisk chemických značek*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116149>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Michal Veselý.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne, a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brně a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....

podpis študenta

Pod'akovanie

V prvom rade by som sa chcela poďakovať prof. Ing. Michalovi Veselému, CSc. za jeho odborné vedenie, cenné a veľmi nápomocné rady a taktiež čas venovaný tejto diplomovej práci, bez ktorých by táto práca nevznikla. Ďalej by som sa chcela poďakovať ľuďom z laboratória za ich výpomoc a v poslednej rade rodine a priateľovi, ktorí ma podporovali po celý čas.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ	8
2.1	Röntgenová fluorescenčná spektrometria (XRF)	8
2.1.1	Inštrumentácia XRF	8
2.1.2	Princíp XRF	11
2.2	Identifikácia značiek pomocou XRF	13
2.2.1	Grafické kódovanie	14
2.2.2	Laserom indukované oxidačné značenie	16
2.2.3	Tepelné čiarové kódy založené na nanočasticách s fázovou premenou.....	17
2.2.4	Ochranné prvky zabudované v procese 3D tlače	19
2.2.5	Optické kódovanie	21
2.3	Materiálová tlač.....	24
2.3.1	Tlačiarenské techniky s tlačovou formou.....	24
2.3.2	Tlačiarenské techniky bez tlačovej formy	25
2.3.3	Sieťotlač.....	25
2.3.4	Tampónová tlač.....	28
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	30
3.1	Chemikálie, zariadenia a software.....	30
3.1.1	Chemikálie a materiál.....	30
3.1.2	Zariadenia	30
3.1.3	Software.....	30
3.2	Príprava kompozíc.....	31
3.2.1	Mletie a zloženie ekvisignálnych zmesí	31
3.2.2	Charakterizácia polymérov	32
3.2.3	Príprava atramentov	32
3.3	Tlač kompozíc	33
3.3.1	Sieťotlač.....	33
3.3.2	Tampónová tlač.....	34
3.4	Analýza pomocou ručného röntgenového fluorescenčného spektrometra	39
3.5	Meranie lesku	41
4	VÝSLEDKY PRÁCE A DISKUSIA	42
4.1	Experimenty s oxidom niobičným	42

4.2	Experimenty s ESS č. 1.....	44
4.3	Experimenty s ESS č. 3.....	45
4.4	Experimenty s ESS č. 4.....	49
4.5	Experimenty s ESS č. 5.....	54
4.6	Experimenty s ESS č. 6 a 7.....	55
4.7	Experimenty s ESS č. 8.....	61
4.8	Meranie lesku	62
4.9	Prehľad ESS	66
5	ZÁVER	68
6	ZOZNAM SKRATIEK A POUŽITÝCH SYMBOLOV	70
7	ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV	71

1 ÚVOD

V súčasnej dobe sú rôzne trendy ochrany cenných dokumentov a zdokonaľuje sa ich zaistenie, používajú sa rôzne kombinácie ochranných prvkov alebo sa vymýšľajú úplne nové spôsoby ochrany.

Inovatívne spôsoby ochrany cenín by priniesli určité výhody a zjednodušenia vo forenzej analýze. Za týmto účelom sa preto vymýšľajú nové metódy ochrany, pričom dôležitá je aj ich rýchla a jednoduchá analýza.

Medzi známe identifikačné prvky patria rôzne čiarové alebo šachovnicové QR kódy, RFID prvky, ktoré sú čitateľné elektronicky alebo rôzne iné čipy s bezkontaktným čítaním. Najviac rozšírené sú čiarové QR kódy založené na optickom čítaní. Najväčšou nevýhodou týchto značiek je ich viditeľnosť a ľahká kopírovateľnosť. Zároveň všetky spomenuté systémy nie sú primárne určené na stotožnenie archívnych dokumentov pri strate alebo odcudzení, iba pre jednoduché radenie dokumentu [34].

Z vyššie uvedených dôvodov je potrebné vytvoriť značenie, ktoré nie je pri bežnom prehliadaní zjavné, ale umožní prečítanie kódu a nájdenie pôvodného vlastníka [34].

Medzi perspektívne metódy čítania krátkych značiek sa javí röntgenová fluorescencia, čiže XRF. Röntgenová fluorescenčná spektrometria poskytuje meranie a identifikáciu prvku pomocou jeho charakteristickej emisnej vlnovej dĺžky alebo energie. Táto metóda umožňuje kvantitatívny odhad daného prvku tým, že najprv meria emitovanú charakteristickú intenzitu línie a potom sa táto intenzita vzťahuje na elementárnu koncentráciu. Zo získaných spektier je relatívne ľahké priradiť danú intenzitu konkrétnemu prvku a táto metóda je zároveň nedeštruktívna a vhodná pre široké spektrum vzoriek. Veľkou výhodou je aj možnosť ručného teda prenosného systému, čo umožňuje analýzy aj v teréne.

Táto práca vznikla na základe projektu z ministerstva vnútra Českej republiky a postupovalo sa podľa patentového vzoru. Táto štúdia sa venuje vytvoreniu identifikátora pre značenie a identifikáciu papierových dokumentov pomocou röntgenovej fluorescencie zahrňujúci označovací element so špecifickým prvkovým zložením a špecifickou početnosťou zastúpenia jednotlivých prvkov tvoriacich identifikačný kód [34].

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Röntgenová fluorescenčná spektrometria (XRF)

XRF je analytická metóda na určenie kompozície rôznych typov materiálov. Materiál môže byť pevná látka, tekutina, prášok alebo materiál v inej forme. XRF môže byť niekedy použitá aj na určenie hrúbky a zloženia vrstvy alebo náterov [1].

Táto analytická metóda je rýchla, presná a nedeštruktívna bez potreby väčšej úpravy vzorky pred meraním. Využitie má v rôznych oblastiach ako metalurgia, či potravinársky priemysel, alebo polyméry, plasty ako aj na mineralogickú, geologickú analýzu, či environmentálnu analýzu vody alebo polutantov v ovzduší. Taktiež má technické využitie aj vo výskume a farmácii. Veľkú popularitu má taktiež v archeológii, slúži na analýzu skla, porcelánu či keramiky [1].

2.1.1 Inštrumentácia XRF

Röntgenofluorescenčná analýza zahŕňa základné bloky: budenie charakteristického žiarenia, monochromatizáciu vybudeneho žiarenia, detekciu a vyhodnotenie spektra. Na budenie charakteristického žiarenia sa používajú rôzne zdroje [9].

Jedným z nich je röntgenová lampa. Táto röntgenová trubica s berýliovým okienkom obsahuje dve elektródy, katódu, ktorá je z wolfrámu a anódy pozostávajúcu z prvkov ako sú Cr, Rh, Ag, Au alebo Mo. Katóda produkuje elektróny, ktoré sú urýchľované v elektrickom poli a pri dopade na anódu je následne generované charakteristické žiarenie [9].

Ďalším spôsobom budenia je použitie rádioizotopov. Používajú sa na budenie stredne ťažkých a ťažkých prvkov. Výhodou je ich malý rozmer, nepotrebujú napájanie, preto sa používajú hlavne u mobilných spektrometrov [9].

Ako ďalší spôsob je budenie polarizovaným žiarením. Žiarenie z röntgenky dopadá pod ostrým uhlom na polarizačný filter, od ktorého sa odráža polarizované RTG žiarenie. Vybudené žiarenie je následne merané kolmo na polarizačnú rovinu budiaceho žiarenia. Špeciálnym typom je budenie synchrotrónovým žiarením. Toto žiarenie je emitované nabitými časticami, ktoré sa pohybujú danou rýchlosťou po kruhovej dráhe. Jedine elektróny a pozitrony je možné urýchliť na tak veľké rýchlosti, aby bola intenzita žiarenia dostatočne veľká [8].

Dnes je najpoužívanejším zdrojom zdroj fotónov röntgenového žiarenia. Tento zdroj je používaný v primárnom režime vlnovo disperzného systému a v sekundárnom fluorescenčnom režime energeticky disperzného systému [6].

Kolimátor röntgenového spektrometra pozostáva z tenkých kovových rúrok alebo platničiek. Funkciou kolimátora je vytvárať paralelný zväzok lúčov [8].

Ako detektory fotónov sa najčastejšie používajú prietokový plynový, scintilačný zberný detektor, polovodičové detektory a Geigerov-Müllerov sčítač. Ten sa používa na premenu

difrakčných fotónov na napäťové impulzy, ktoré sú integrované a zobrazené ako miera charakteristickej intenzity línie [6,8].

Spektrometrický systém môže byť rozdelený na dve hlavné skupiny:

- energetický disperzný systém (EDXRF) – monochromatizácia prebieha v detektore na základe určenia energie fotónu
- vlnovo disperzný systém (WDXRF) – monochromatizácia prebieha v monochromátore na základe určenia vlnovej dĺžky fotónu, na disperziu monochromatického žiarenia sa používa vhodný kryštál

Analýza prvkov závisí na použití daného disperzného systému. Elementárne rozpätie pre EDXRF je od sodíka po urán, zatiaľ čo pre WDXRF je ešte širšie. Prvky s vyšším atómovým číslom sú ľahšie detekovateľné než tie, s nižším atómovým číslom [1].

EDXRF spektra sú registrované pomocou polovodičového detektora s pomerne vysokým energetickým rozlíšením. WDXRF navyše využíva kryštalický analyzátor, ktorý triedi fotóny podľa ich energie. Toto nastavenie poskytuje vyššie rozlíšenie a nižšie detekčné limity; vyžaduje však dlhšiu dobu akumulácie spektra a drahšie a objemnejšie zariadenie. EDXRF je pomerne rýchly a kompaktný a na základe tohto princípu je možné vytvoriť ručné XRF zariadenia. Všeobecne sa EDXRF používa častejšie ako WDXRF [4].

Kvalitatívna analýza v XRF je založená na charakteristických energiách spektrálnych čiar a predstavuje malý problém v dôsledku vysokej selektivity. Avšak kvantitatívna analýza môže byť v určitých prípadoch dosť komplexná v dôsledku maticových efektov spôsobených absorpciou a rozptylom náhodného a fluorescenčného žiarenia prvkami matrice vzorky. Prvý prístup je známy ako metóda základných parametrov a umožňuje kvantifikáciu prvku na základe teoretického modelu interakcie žiarenia so vzorkou. Táto metóda nevyžaduje štandardné vzorky, čo je pre analýzu vcelku atraktívne. Hlavný nedostatok metódy základných parametrov, je neistý príspevok k modelu z prvkov, ktoré sa pomocou XRF nedajú spoľahlivo zistiť. Počet týchto prvkov (väčšinou ľahkých) závisí od konkrétneho inštrumentálneho usporiadania. Vyššiu presnosť je možné dosiahnuť druhou skupinou metód založenou na používaní štandardných vzoriek. V tomto prípade analytické signály súvisia s koncentraciami cieľových prvkov pomocou zložitých polynomiálnych regresných rovníc, ktoré môžu brať do úvahy empirické aj teoretické koeficienty s cieľom opraviť maticové efekty [4].

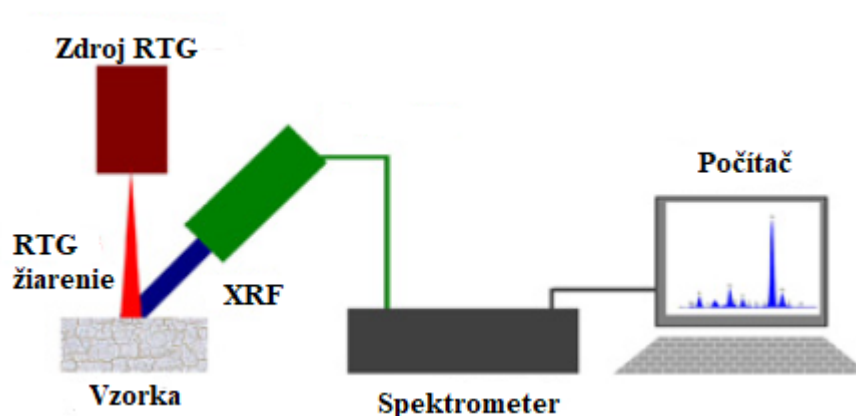
Vlnovo disperzný systém

Vlnovo disperzný systém môže mať jednokanálovú inštrumentáciu, kedy sa používa iba jediný kryštál a jediný detektor na sekvenčné meranie série vlnových dĺžok alebo multikanálový spektrometer, v ktorom sa na meranie súčasne používajú mnohé súpravy kryštálových detektorov. Z týchto dvoch základných typov sú sekvenčné systémy najbežnejšie. Typický sekvenčný spektrometrický systém pozostáva z röntgenovej rúrky, držiaka vzoriek, primárneho kolimátora, analyzujúceho kryštálu a detektora. Časť charakteristického fluorescenčného žiarenia zo vzorky prechádza kolimátorom alebo štrbinou na povrch analyzujúceho kryštálu, pričom jednotlivé vlnové dĺžky sa odrážajú od detektora v súlade s Braggovým zákonom [5].

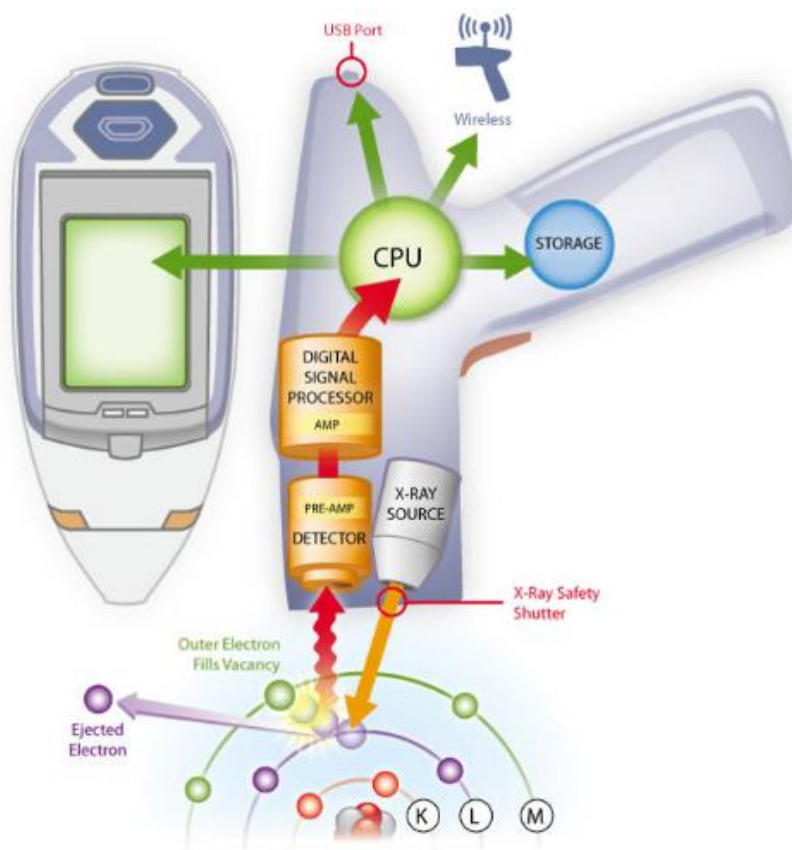
Energetický disperzný systém

V energeticky disperznom systéme dochádza k rozlíšeniu energie a fotónov v jednom kroku. Energeticky disperzný spektrometer sa skladá z excitačného zdroja a spektrometra/detekčného systému. Detektor pozostáva z polovodičových kryštálov, typicky sa jedná o detektory z kremíku dopovaného lítiom Si(Li). Prechodom ionizujúceho žiarenia do detektora dôjde k preskoku elektrónov do vodivého pásma a vzniku párov elektrón-diera. Elektróny sa začnú pohybovať ku kladne nabitým elektródam, pričom obvodom prejde pulz do zosilňovača [14].

Multikanálový analyzátor sa používa na zhromažďovanie, integráciu a zobrazovanie vyriešených impulzov. Aj keď požadované vlastnosti sú podobné pre EDXRF ako pri WDXRF, prostriedky na výber optimálnych podmienok sú veľmi odlišné. Keďže rozlíšenie EDXRF je priamo rovné rozlíšeniu detektora, je táto vlastnosť mimoriadne dôležitá. Výstup z EDXRF je zvyčajne zobrazený na katódovej trubici a operátor je schopný okamžite zobrazovať obsah rôznych kanálov ako energetické spektrum [5].



Obr. 1 Schematické zobrazenie usporiadania EDXRF



Obr. 2 Schematické znázornenie ručného XRF analyzátoru[3]

2.1.2 Princíp XRF

Fyzikálnym princípom XRF je absorpcia fotónu atómom. Keď je fotón absorbovaný, časť jeho energie môže byť opätovne emitovaná ako sekundárne fluorescenčné röntgenové žiarenie. Každý prvok má svoje unikátne fluorescenčné spektrum umožňujúce kvantitatívnu elementárnu analýzu [6].

Röntgenová fluorescenčná spektrometria využíva jedinečný náboj jadra prvkov na stanovenie zloženia vzorky. Excitáciou elektrónu z elektrónového obalu jadra atómu prostredníctvom RTG žiarenia dochádza k vypudzeniu excitovaného fotoelektrónu. Po vyrazení subvalenčného elektrónu vzniká voľné miesto – vakancia, ktoré je vyplnené susedným elektrónom z vyššej energetickej hladiny, dôjde k relaxácii, pričom dochádza k emisii sekundárneho RTG žiarenia. Atómy jednotlivých prvkov emitujú charakteristické röntgenové žiarenie (čiary v radách K, L, M... odpovedajúce prechodu elektrónu na hladinu K, L, M...). Meraním intenzity spektrálnych čiar sa dá zistiť prvkové zloženie vzorky [6].

Vyžiarenie elektrónu z vnútornej hladiny

1. Primárna excitácia

- pružná zrážka – dochádza k zrážke elektrónu s jadrom atómu, pričom sa mení smer elektrónu, ale energia sa nemení

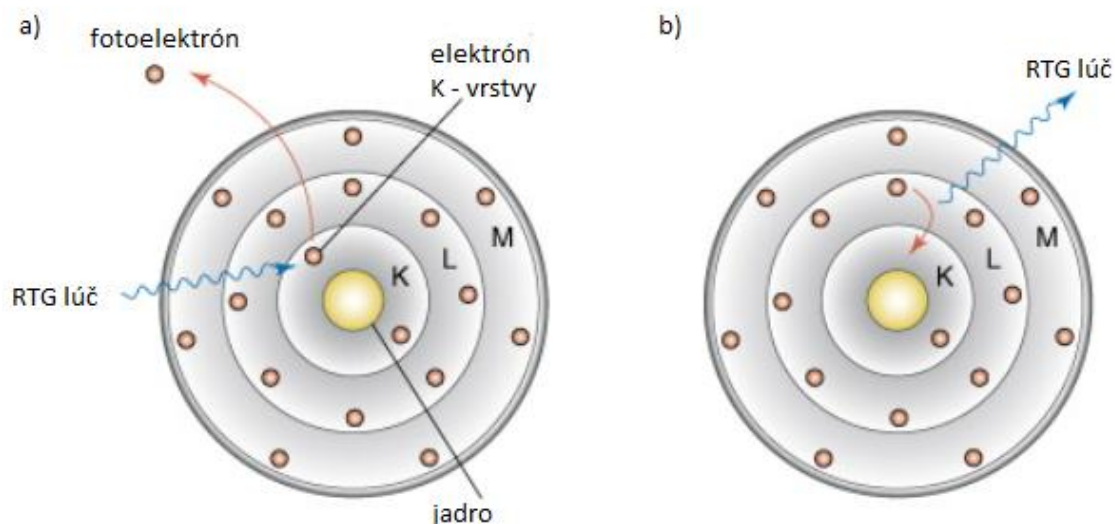
- nepružná zrážka – pri nepružnej zrážke stráca elektrón časť alebo celú svoju energiu a to prostredníctvom nasledujúcich pochodov:
 - vyrazením elektrónu z vnútornej hladiny atómu, pričom primárny elektrón zmenší svoju kinetickú energiu o súčet ionizačnej energie hladiny, na ktorej vznikla vakancia. Pri relaxácii dochádza buď k emisii Augerových elektrónov alebo RTG žiareniu
 - dôsledkom brzdenia v elektrickom poli atómu, vzniká tzv. spojité (brzdé) žiarenie
 - môže dochádzať ku katodoluminiscencii, čiže dochádza k excitácii a následnej deexcitácii valenčných elektrónov spojenej s emisiou žiarenia z ultrafialovej a viditeľnej oblasti spektra
- 2. Sekundárna excitácia – nastáva vplyvom vysokoenergetických fotónov. Pri ožarovaní látky RTG žiarením dochádza k budeniu charakteristického röntgenového žiarenia, sekundárna excitácia na rozdiel od primárnej poskytuje iba čiarové spektrum. Prechodom RTG žiarenia hmotou dochádza k zoslabeniu žiarenia. Dochádza pri tom ku:
 - adsorpcii fotónu elektrónom, ktorý sa nachádza vo vnútornej vrstve, pri ktorom dochádza k uvoľneniu tohto elektrónu (fotoefekt) a k vzniku elektrónovej vakancie
 - koherentný (Rayleighov rozptyl)
 - nekoherentný (Comptonov rozptyl)

Zaplnenie vzniknutej vakancie

1. žiarivý prechod – emisii RTG žiarenia
2. nežiarivý prechod – emisii Augerových elektrónov

Z hľadiska röntgenspektrálnej analýzy je podstatné to, aký veľký počet vakancií sa zaplní žiarivým prechodom. To nám udáva röntgenfluorescenčný výťažok ω_q , udáva pre sériu q počet žiarivých prechodov n_z z celkového počtu vakancií n_q na hladine q [2,9].

$$\omega_q = \frac{n_z}{n_q} \quad (1)$$



Obr. 3 Základný princíp XRF, a) zobrazuje vytesnenie K – elektrónu z atómu, b) zobrazuje obsadenie voľnej vakancie elektrónom z vyššej hladiny (L) [10]

2.2 Identifikácia značiek pomocou XRF

Čiarové kódy sú čitateľné značky, ktoré sa používajú na identifikáciu širokého množstva produktov v makroskopickom svete v každodennom živote. Čiarové kódy pozostávajú z čiar rôznych veľkostí, širok a s rôznou vzdialenosťou medzier. Vďaka ich výhodám sa začali používať v oveľa menšom merítku, a to v mikro- a nano-metrovom rozsahu, ktoré majú použitie v širokej škále aplikácií a to od biodetekcie po až po boj proti falšovaniu. Nanoštruktúry ako nosiče kódovania sú kódované jedinečnými podpismi aby sa dali pripraviť odlišné kódy. Tieto podpisy sa označujú ako kódovacie prvky a môžu byť optické (fluorescenčné alebo nefluorescenčné), magnetické, nanočastice s fázovou premenou, alebo častice s rôznymi tvarmi a veľkosťami. Tieto kódovacie prvky môžu byť zabudované vo vnútri, na povrchu nanoštruktúr. Nanokódy by mali byť ľahko pripraviteľné a reprodukovateľné. Zároveň by mali mať veľkú kódovaciu kapacitu. Existuje veľa druhov nanokódov, ako sú: nano-perly, -drôty, -tuby, -vrstvy, kovovo organické štruktúry (NMOF) a iné.

Veľmi populárne je aj vytváranie čiarových nanokódov ľahko čitateľných pomocou XRF. XRF je výborným zariadením na čítanie kódov vďaka tomu, že je nedeštruktívna, dáva rýchle a presné merania bez úpravy vzorky. Poskytuje kvalitatívnu aj kvantitatívnu analýzu a zároveň simultánne multiprvkové nedeštruktívne čítanie vzoriek v širokom rozsahu. Je teda vhodná na detekciu chemického zloženia zliatin, od ocele až po mince a šperky [11].

Pri archívnych dokumentoch je taktiež veľmi dôležitá stálosť značiek, aby nedochádzalo k prípadnej degradácii a značka bola čitateľná aj o niekoľko rokov. Pri vytváraní ochranných značiek je potrebné brať do úvahy aj to, na aký typ materiálu má byť značka aplikovaná.

2.2.1 Grafické kódovanie

Grafické kódovanie používa šablónu optických prvkov na generovanie čiarových kódov. Vzor vygenerovaný počas syntézy môže mať formu pruhovaných kovových nanodrôtov pozostávajúci z rôznych kovov ako zlato, striebro, kobalt, platina, nikel a iné, pričom sa syntetizujú metódou elektrodpozície. Grafické čiarové kódy v tvare nanodrôtov založené na rôznej odrazivosti môžu vytvárať neobmedzené množstvo kódov, navyše môžu byť charakterizované pomocou prístroja XRF a voltametrie. Pomocou XRF je možné zistiť zloženie daného čiarového kódu. Kovové nanodrôty pripravené elektrodpozíciou majú teoretický počet možností dané Y^n , kde „Y“ predstavuje počet kovových komponentov, a „n“ je počet nánosov. Usporiadanie šablóny po syntéze môže byť dané náhodne, alebo môže byť kontrolované. Najpopulárnejší riadený tvar je založený na priestorovom kódovaní prostredníctvom atramentovej tlače skrytých fluorescenčných alebo fotonických nanokryštálov. Vzory sú navrhnuté počítačom a tlačené na materiály ako papier, páska a iné. Kód môže mať tvar QR kódu, písmen, slov, ikon. Vytváranie náhodného vzoru má výhodu v tom, že sa nedá reprodukovat' vždy rovnako. Táto metóda je populárna v boji proti falšovaniu [22].

Zliatinové nanodrôty

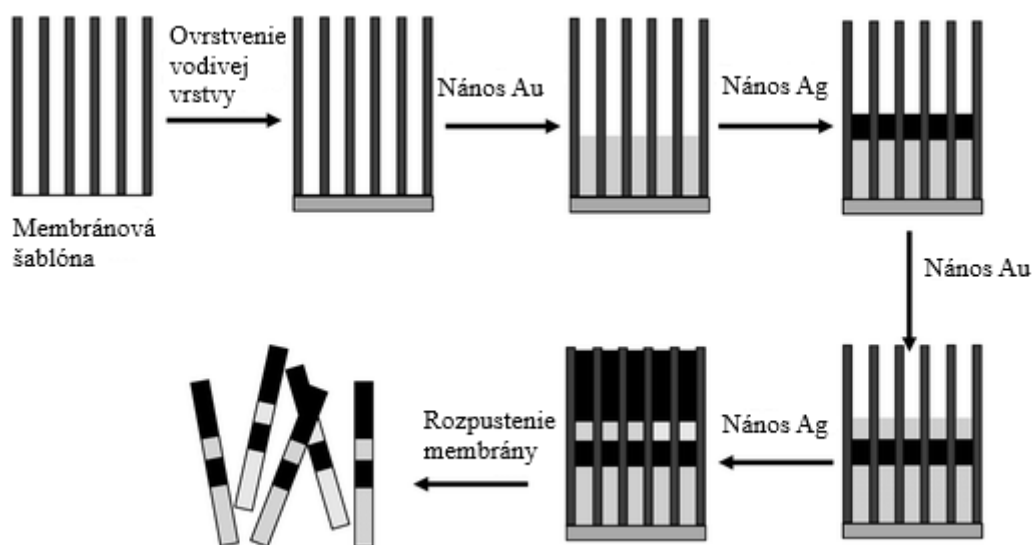
V súčasnej dobe je veľký záujem o systémy čiarových kódov založených na nanomateriáloch, pre širokú škálu aplikácií a kapacitu kódovania. Tieto nanodrôty sa vyrábajú sekvenčnou elektrodpozíciou rôznych kovov v poréznej šablóne. Syntéza je však pomerne náročná, zahŕňa viaczasové pokovovanie rôznymi roztokmi kovov. Avšak posledné snahy viedli k príprave kódovanej jednosegmentovej zmesi nanodrôtov iba jednokrokovou depozíciou za použitia Au- Ag pokovovacej zmesi, pričom sa aplikujú rôzne sekvencie potenciálov [12].

Ide o prípravu ternárnych zliatinových nanodrôtov s rozdielnymi röntgenofluorescenčnými vzormi čiarového kódu. Výsledné kódy dobre korelujú so zložením kovového roztoku, čo indikuje dobrú reprodukovateľnosť pokovovacieho procesu [11].

Kovy, ktoré je možné implementovať je viacero. Medzi použiteľné kovy patria Co, Ni, a Cu, pretože vedú k dobre rozlíšeným píkom a tým k veľkej kódovacej kapacite. Tak isto sú prístupné kovy ako Ni, Zn, In, Pt, Au, Ag [11,13,15].

Príprava nanodrôtov

Šablónová elektrodpozícia je vysoko flexibilná metóda na prípravu nanodrôtov. Dĺžka nanočastíc je limitovaná len hrúbkou šablónovej membrány. Ako šablóna sa zvyčajne používa hliníková membrána, ktorá slúži na rast nanodrôtov. Na jednu stranu membrány, kde sú póry rozvetvené sa aplikuje vrstva kovu, zvyčajne sa používa zlato, ktorá slúži ako pracovná elektróda počas elektrodpozície. Ako referenčná elektróda sa používa Ag/AgCl a ako protielektróda platinové drôty. Do bunky sa zavedie zmes roztoku kovov, zložená z H_3BO_3 a solí kovov v rôznom pomere. Dĺžka nanodrôtov závisí na danom prechádzajúcom prúde. Akonáhle je daná dĺžka zaistená, pokovovacia zmes sa môže vymeniť a pokračuje sa vo vytváraní nanodrôtov definovanej dĺžky rôzneho kovového zloženia. Týmto spôsobom je možné vytvárať zložité, prúžkované vzory pozdĺž celej dĺžky drôtu [11,15].



Obr. 4 Šablónová elektrodepozícia čiarových kódov založená na striedaní segmentov zlata a striebra[16]

Napríklad veľké množstvo unikátnych XRF zápisov bolo pripravených jednostupňovou elektrolyzou templátu zo zmesi iónov Ni, Co, Cu vo vodnom kúpeli sulfátového roztoku. Tieto prvky vedú k dobre rozlíšeným píkom $K\alpha$ XRF a tým k veľkej kódovacej kapacite. Výsledné vzory týchto kódov dobre odrážajú zloženie zliatinových drôtov a dobre korelujú s koncentráciami rôznych kovových iónov v pokovovacom roztoku. Čítanie údajov takto pripravených nanodrôtov pomocou XRF sa uskutočňovalo napríklad aj zmenou koncentrácie jedného z prvkov, pričom koncentrácie ostatných prvkov ostali zachované alebo zmenou elektrických nábojov pokovovacích roztokov. Pri striedaní segmentov zlata a striebra dekódovanie bolo založené v rozdielnej odrazivosti zložiek kovu. Napr. striebro má vysokú odrazivosť a zlato nízku. Takto kompozične pripravené nanodrôty si zachovávajú svoje jednoznačné XRF podpisy po začlenení do rôznych materiálov, ako sú tlačiarenské atramenty, obalové plasty a iné. Bežne sa používajú prenosné XRF analyzátory, ktoré sa používajú na meranie v teréne, pretože uľahčujú početné merania zliatinových nanodrôtov na rôznych miestach [16].

Tvarovo prispôsobené nanodrôty môžu viesť k vytváraniu užitočných kódov pre širokú škálu aplikácií. Je možné vytvárať nanodrôty založené na rozdielnych priemeroch a dĺžkach, t.j. s jedinečnými tvarovo odlišnými podpismi. V článku, ktorý publikoval Joseph Wang, je možné pripraviť litograficky priemerovo modulované zlaté mikrodôrôty a to buď periodickou alebo neperiodickou zmenou hĺbky pórov riadeným mechanizmom. Následným vyplnením pórov elektrokatalyzovaným roztokom zlata viedlo k príprave zlatých mikrodôrôt daného tvaru. Vytváranie tvarovo závislých podpisov je založené na postupnom ukladaní zliatinových segmentov rôznych pomerov zlata a striebra a leptania striebornej zložky. Preskupenie zlata počas rozpúšťania striebra vedie k vzniku poréznym zlatým segmentom s menším priemerom pre časti zliatin bohatých na striebro [16].

Ďalším atraktívnym spôsobom prípravy nanodrôtov je použitie supermriežkových štruktúr za pomoci laserovej asistovanej katalýzy. Takýmto spôsobom sa dajú pripraviť polovodičové supermriežkové nanodrôty. Táto technika je založená na opakovanej modulácii polovodičových reaktantov v parnej fáze počas rastu drôtov. Na prípravu sa používa 2 až 21 vrstiev GaAs a GaP na syntézu jedného nanodrôtu. Toto vedie k zreteľným fotoluminescenčným charakteristikám na základe excitácie pri rôznych vlnových dĺžkach. Majú sľubné využitie nie len ako ochranné prvky, ale taktiež v nanoelektronike a fotonike [16].

2.2.2 Laserom indukované oxidačné značenie

Laserové značenie je preferovaným spôsobom vykonávania DPM (Direct part marking) na dosiahnutie trvalých a vysoko kontrastných povrchových nápisov na najrôznejších materiáloch [17].

Označenie priamej časti, čiže DPM je ideálnou metódou pre aplikáciu 2D čiarových kódov, napríklad na letecké súčiastky. Vytvára trvácne značky a zabezpečuje sledovateľnosť počas celého jej životného cyklu. DPM môže byť použité jedným z dvoch spôsobov: prostredníctvom nerušivého značenia alebo rušivého. Nerušivé označenia, známe aj ako aditívne, sú produkované ako časť výrobného procesu alebo pridaním vrstvy média na povrch danej súčiastky použitím metód, ktoré nemajú nepriaznivý vplyv na danú časť. Naproti tomu, rušivé označenia menia povrch súčiastky. Nesprávne použitie značiek môže viesť k degradácii materiálu nad rámec prijateľnosti. Medzi nerušivé označenia patria: automatické dávkovanie adhezív, ink jet, laserové spájanie, laserové tvarovanie siete, prúd tekutých kovov a šablóny [18].

Označovanie laserom sa považuje sa najlepšiu metódu na výrobu Data Matrix kódov (DM), kvôli flexibilita veľkosti laserového bodu. Avšak niektoré laserové zariadenia majú veľké realizačné náklady [18].

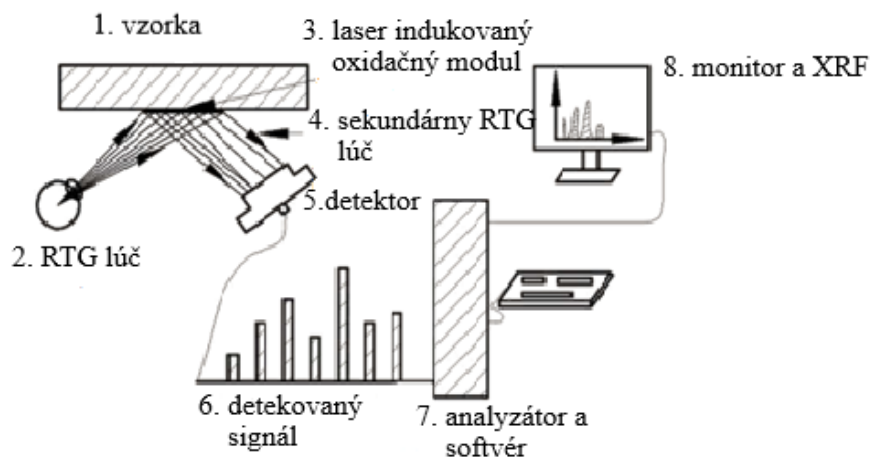
V dnešnej dobe je stále potreba vytvárať čoraz menšie jedinečné identifikačné značky. Keďže je veľkosť stále stláčaná, môže ľahko dôjsť k vážnemu prehriatiu okrajov, čo môže viesť k nečitateľnosti kódov. Prehriatie okrajov je spôsobené najmä veľkou tepelnou oblasťou pri použití vysokoenergetického lasera pre získanie vysoko kontrastných modulov. Pri procese miniaturizácie laserovým značením, prináša neprijateľné hodnoty tlačový rastový faktor, ktorý nie je možné minimalizovať, preto je potrebné zvážiť rytie submilimetrového DM kódu [17].

V súčasnosti, sa vo veľkej miere proti falšovaniu začali používať značky založené na röntgenovej fluorescencii. Chemické značky známeho zloženia sa nastriekajú, zabudujú alebo spájajú s nátermi a sú detekované pomocou XRF. Na jednej strane z dôvodu nadbytku v určitých častiach má tendenciu ovplyvňovať kvalitu povrchu. Na druhej strane je ťažké vybrať určitý XRF materiál, presne kontrolovať jeho pomer zloženia a tiež minimalizovať veľkosť. Z toho dôvodu sa čoraz dôležitejším stáva proces identifikácie, ktorý sa zameriava na malé diely [17].

Aj vďaka vyššie uvedeným dôvodom bola navrhnutá nová metóda a to laserom indukovaný oxidačný proces značenia pre submilimetrové identifikačné značky, založené na XRF, ktorých veľkosť je menšia ako $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$, ale väčšia ako $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$. Tento modul je vytvorený označeným modulom lasera vo vektorovom režime, kde veľkosť a chemické zloženie je pod precíznou kontrolou. Na základe laserom indukovanej oxidácie, moduly so špecifickým, ale rôznym oxidom sa získavajú použitím rôznych laserových parametrov. Niektoré moduly môžu byť použité ako základné moduly pre identifikáciu. Po tom prichádza na rad čítanie modulu pomocou XRF detektora a získa sa kalibrované spektrum XRF pre rôzne štandardné moduly. Zaznamenané spektrum XRF sa musí zhodovať so spektrom nakalibrovaným [17].

Pri procese prípravy identifikačných značiek pomocou tejto metódy sa používa $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ monokryštálový optický laser pracujúci pri základnej vlnovej dĺžke 1064 nm. Laser je pripojený k počítaču s daným softvérom umožňujúci označenie geometrických vzorov a riadenie pracovných parametrov. Softvér sa používa taktiež na identifikáciu spektra XRF a špecifického chemického zloženia označovanej oblasti [17].

Táto technológia sa využíva na jedinečnú a spoľahlivú submilimetrovú identifikáciu značiek. Metóda rozpoznávania je zároveň reprodukovateľná a veľkosť značiek môže byť presne kontrolovaná. Laserom indukované oxidačné moduly sa rozdeľujú do 15 skupín podľa rôznych druhov značenia. Oxidácia modulov sa zvyšuje s výkonom lasera, rýchlosťou skenovania a vzdialenosťou lúča. Avšak citlivosť oxidačných parametrov lasera sa líši od daného typu oxidačného modulu [17].



Obr. 5 Schematické znázornenie XRF detekcie laserom indukovaného oxidačného modulu [17]

2.2.3 Tepelné čiarové kódy založené na nanočasticiach s fázovou premenou

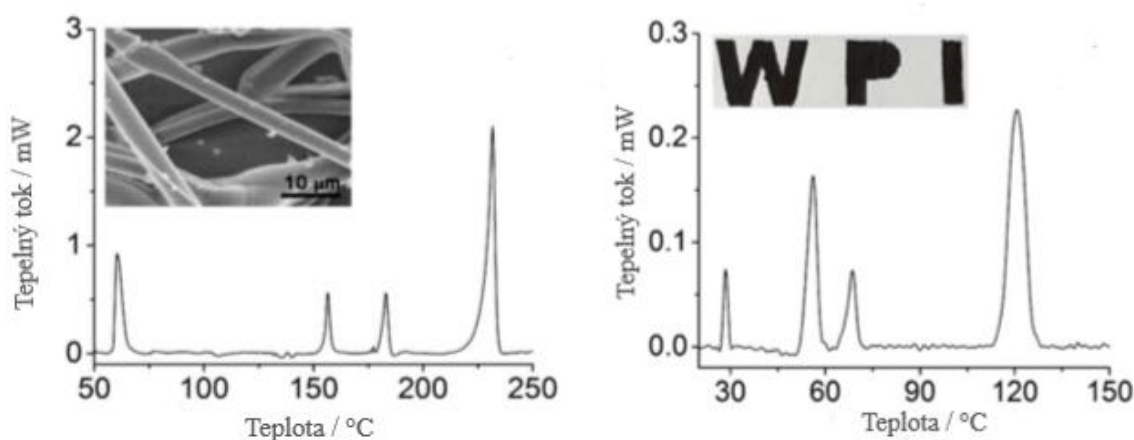
Nanočastice majú potenciál figurovať ako skryté čiarové kódy, ale majú nedostatok fyzikálnych vlastností špecifických pre nanočastice, čo obmedzuje ich schopnosť označovať každý objekt v sérii. Problém týchto častíc je, že sa nedajú odlíšiť na základe magnetických

alebo elektrochemických vlastností, čo znamená, že jeden typ nanočastíc sa nedá odlišiť od druhých na základe týchto vlastností [19].

Na prípravu kódov môžu byť využité tepelné vlastnosti nanočastíc. Čiarový kód je odčítaný detekciou píkov topenia organických nanočastíc pomocou diferenčnej skenovacej kalorimetrie (DSC). V záujme dosiahnutia vysokej kapacity kódovania je vhodné použiť čisté látky a ich eutektické zmesi. Vzhľadom na to, že eutektické zmesi prechádzajú priamo z pevnej fázy do kvapalnej, je možné získať píky topenia tvarovo podobné ako pre čisté látky. Celkový počet kódov je odvodený z Pascalovho trojuholníka, pričom dosahuje až 1023 kódov. Kompozície a teploty topenia každej zmesi (zliatiny) je možné získať výpočtom fázového diagramu, pri ktorom sa vypočítava voľná zmiešavacia Gibbsova energia v zmesi s rôznym molárnym pomerom, aby sa zistilo, v ktorom bode je celková voľná Gibbsova energia minimálna, čo zodpovedá eutektickému bodu. Súbor nanočastíc môže byť jednoducho pridaný do objektov, pričom tepelné nanočastice môžu byť používané pri označovaní výbušnín či liekov [19,20].

Tepelné čiarové kódy môžu byť pridané do polymérnych mikrovlákién, taktiež do atramentu, s ktorým sa následne píše na papier alebo na iný substrát. Viacvrstvové značkovanie s tepelným aj fluorescenčným odčítaním bolo vyrobené na zvýšenie bezpečnosti tým, že umožňujú jednoduché sledovanie fluorescencie a forenzného vyšetrovania s nanočasticami s fázovou zmenou. Jedinečnou vlastnosťou tepelných kódov je, že môžu byť použité na veľmi farebné materiály, ako sú sadze, vysokoteplotné materiály, kde fluorescenčné kódy nie sú vhodné [20].

Nanočastice, ktoré pozostávajú zo štyroch kovov, a to z bizmutu, cínu, indiu a olova a ich vybraných eutektických zliatin (binárne, ternárne, kvartérne zliatiny) sa používajú na označenie dinitrotoluénu (DNT), ktorý je simulátorom trinitrotoluénu (TNT). Aby sa predišlo výbuchu pri zmiešavaní kovov/zliatin s výbušnými materiálmi, sú nanočastice zapuzdrené do kremikových obalov. XRF analýza preukáže prítomnosť indiu (22,8 a 25,6 keV) a cínu (23,8 a 26,7 keV) v eutektickej zliatine.



Obr. 6 Grafické závislosti DSC pre nanočastice zabudované do mikrovlákién a pre nanočastice zakódované v atramente v maľovanom papieri [19]

Tepelné čiarové kódy sú neviditeľné voľným okom a nemôžu byť modifikované alebo odstránené z produktov. Nanočastice s fázovou premenou majú veľký priestor na kódovanie a môžu byť použité na označenie veľkej skupiny objektov. Vyznačujú sa taktiež vysokou citlivosťou a ich využitie je nie len komerčné, ale aj forenzné .

2.2.4 Ochranné prvky zabudované v procese 3D tlače

Aditívna výroba predstavuje proces, pri ktorom výrobok vzniká postupným nanášaním tenkých vrstiev na seba. Vznikajú vysoko kvalitné produkty, ktoré majú využitie v automobilovom, leteckom, či medicínskom priemysle. Keďže je pomerne jednoduché vytvárať falzifikáty pomocou tejto metódy, začali sa vyvíjať spôsoby ochrany produktov a to buď vložením chybných súčiastok do výrobkov, alebo zabudovávaním špeciálnych ochranných prvkov na báze fluorescencie alebo vo viditeľnej oblasti do 3D tlačéných polymérnych komponentov [21].

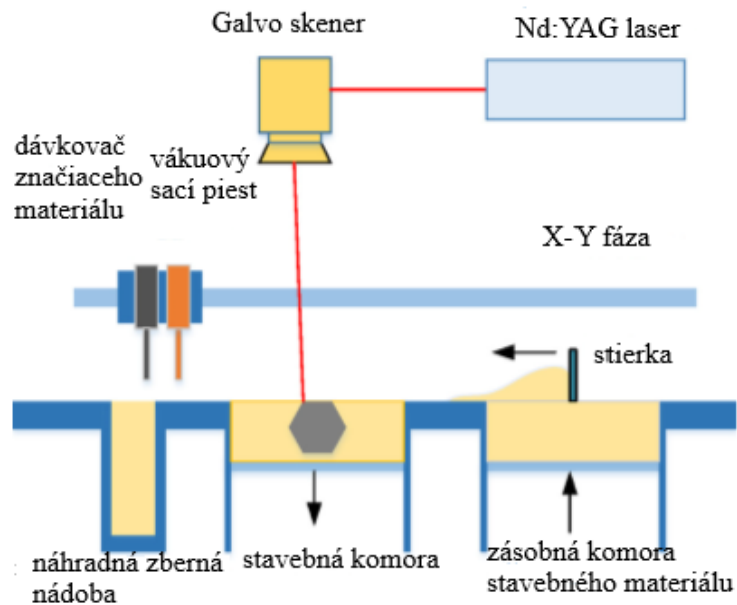
Prvý spôsob ochranného prvku pozostával z vloženia QR kódu (Quick response), ktorý má rýchlu čitateľnosť a väčšiu pamäťovú kapacitu. QR kód pozostával z bielej a čiernej živice a laserom sintrovanej jednodielnej zložky vyrobenej z hliníkovej zliatiny, v ktorej práškové častice neboli zatavené a tak dochádzalo k ich vypadávaniu [21].

Technické obmedzenia existujúcich komerčných aditívnych výrobných technológií, vrátane tavenia prášku, by dokázali vytvoriť prvky vysokého rozlíšenia, ale s určitými problémami. Napríklad, technológia selektívneho laserového tavenia (SLM) môže na rovnakú práškovú vrstvu nanášať len jeden materiál. To by viedlo k vytváraniu QR kódov so súpravou dutiniek naplnených sypkým práškom alebo skupinou nepriehľadných jamiek na vnútornom povrchu dutých komponentov. Napät'ová koncentrácia by bola distribuovaná okolo malých QR pixelov, t.j. medzier a ľahko by viedla k fraktúre 3D komponentov. Rovnako nebola vhodná ani technológia laserového nanášania kovov (LMD), ktorá sa neosvedčila na tlač malých QR kódov [21].

Kvôli vyššie spomenutým dôvodom bolo potrebné vyvinúť novú aditívnu technológiu s vysokou citlivosťou. Zabudované ochranné prvky by mali byť ľahko identifikovateľné bežnými nedeštruktívnymi metódami, napríklad tomografiou, rádiografiou alebo vhodnou fluorescenčnou metódou [21].

Neskôr bol vyvinutý nový ultrazvukový selektívny systém dodávania prášku integrovaného do práškového ložiska SLM technológie, ktorý sa osvedčil na tlač elektronických integrovaných komponentov a zároveň aj ako nová technológia na boj proti falšovaniu, pričom na identifikáciu značiek je možné použiť fluorescenčné röntgenové metódy [21].

Viacvrstvová kovová aditívna technológia ukázala, že medené a príbuzné zliatiny môžu byť metalurgicky dobre spojené s titánovou zliatinou a nehrdzavejúcou oceľou, pričom komponenty dosahujú dobré mechanické vlastnosti, pretože kontaktný uhol kvapalnej fázy medzi medeným prvkom a prvkom železa/titánu bol veľmi malý, čo viedlo k silnej termodynamickej hnacej sile pre prenikanie medi. Preto sú medené zliatiny aplikované na vyplňanie vnútorných dutých častí, ktoré posilňujú konečný produkt [21].



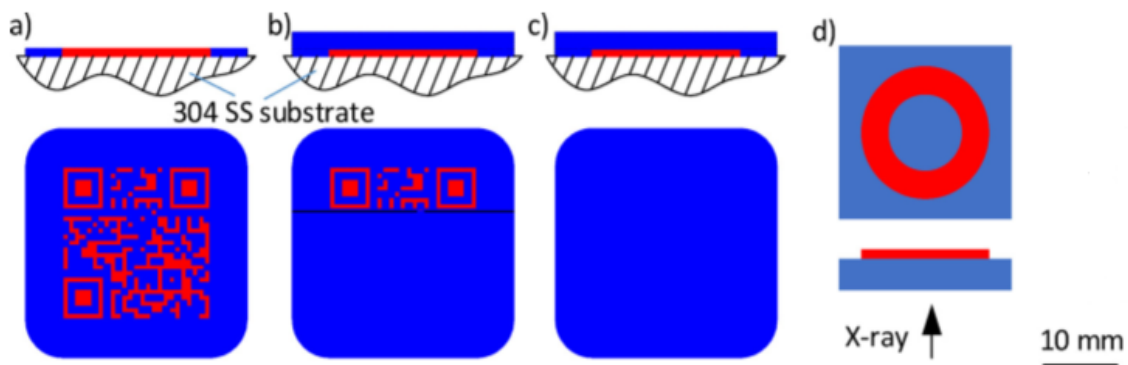
Obr. 7 Schematický diagram experimentálneho nastavenia [21]

Dizajn QR kódu

Samotný QR kód pozostáva z komponentov červenej farby a okolité komponenty pozostávajú z modrej farby, pričom sú vyrobené z Cu_{10}Sn a nehrdzavejúcej ocele. Samotný QR kód je daný na substrát s hrúbkou 15 mm. Obr. 8 zobrazuje rôzne zabudovania QR kódov na substráte, konkrétne na obrázku a) je pokrytý celý vonkajší povrch substrátu, na obrázku b) je substrát v 2/3 plochy substrátu a na obrázku c) je celý QR kód zabudovaný pod povrchom [21].

Značkovacie krúžky

Podložky sú vyrobené z Cu_{10}Sn rôznej hrúbky sa používajú ako označovacie krúžky a sú pripevnené k substrátu pozostávajúceho z nehrdzavejúcej ocele [21].



Obr. 8 a), b), c) – schematické diagramy QR kódov , d) – schematický diagram značkovacieho krúžku, na ktorý svieti RTG lúč zo spodnej strany substrátu [21]

Chemické zloženie stavebného materiálu, čiže Cu_{10}Sn je iné ako substrátu, ktorý je zložený z nehrdzavejúcej ocele. Kľúčovými prvkami teda sú Cu, Sn, Fe, Ni, a Cr. Analýza ukázala, že čím je hlbšie vložený QR kód, tým je intenzita signálu nižšia. Preto je dôležité určiť správnu hĺbku kódu, pre identifikáciu pomocou XRF prístroja, ale javí sa ako vhodná pre identifikáciu bezpečnostných prvkov na povrchu substrátu alebo blízko povrchu substrátu [21].

2.2.5 Optické kódovanie

V optickom kódovaní sa využívajú optické vlastnosti kódovacieho prvku, ako sú fluorescenčné spektrá, životnosť, rozptyl svetla. V závislosti od typu používaného materiálu môžu byť opticky kódované nanokódy na báze fluorescencie a emisie farieb (organické farbivá, kvantové bodky, lantanoidové nanokryštály) alebo nefluorescenčné kódy (fotonické kryštály, Ramanové kódy). Niektoré čiarové kódy využívajú aj ďalšie kódovacie parametre, napríklad fluorescenčnú kinetiku, či fázový uhol fluorofórov [22].

Kódovanie kvantovými bodkami

Kvantové bodky (QD) sú polovodičové kryštály zvyčajne zložené z prvkov tretej až šiestej skupiny (napr. CdSe, CdTe, ZnSe, InAs, InP, CuInSe...) [22].

Polovodičové kvantové bodky majú jedinečné optické vlastnosti závislé od veľkosti. Po excitácii viditeľným svetlom alebo vysokoenergetickými fotónmi, vyžarujú tieto kvantové bodky vo viditeľnej oblasti v blízkej infračervenej vlnovej dĺžke. Zmes kvantových bodiek môže byť pridaná do materiálu alebo výrobku za účelom identifikácie. Ak sa však emisné spektrum prekrýva, dochádza k slabo rozlíšiteľným píkom, preto je dôležité kontrolovať veľkosť a zloženie kvantových bodiek, čo zvyšuje variabilitu [20].

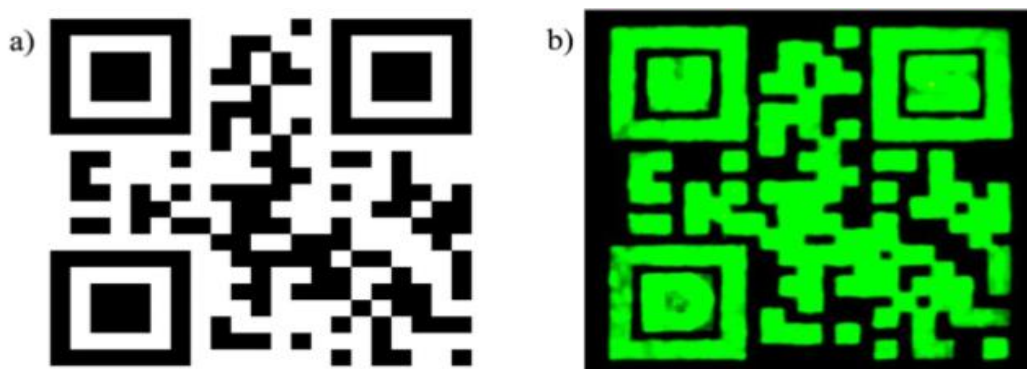
Problémom kvantových bodiek je ich stabilita. Majú tendenciu agregovať alebo oxidovať. Stabilizácia je možná povrchovou modifikáciou, či tvorbou nanokompozitov. Tvorbou monovrstvy v okolí kvantových bodov môžu byť nanočastice upevnené v kvapaline so stabilnou fluorescenčnou emisiou. Nanokompozity tvorené polymérom s kvantovými bodmi sa používajú ako informačné atramenty na zabránenie falšovania bankoviek, pasov, certifikátov a iných cenných dokumentov [20].

Upkonverzné kódy

Ako alternatíva kvantových bodov sú upkonverzné nanočastice. Sú to častice, ktoré dokážu premeniť neviditeľné svetlo na viditeľné farebné svetlo. Tieto častice môžu vyžarovať zelené, modré, oranžové a červené svetlo použitím infračerveného lasera. Bežné použitie týchto kódov zahŕňa nízku úroveň zabezpečenia alebo overovania pravosti, ako ochranné značky alebo bezpečnostné atramenty [20].

Existuje niekoľko potenciálnych výhod použitia upkonverzných atramentov. Sú ťažšie duplikovateľné ako štandardné fluorescenčné atramenty. Okrem toho môžu byť upkonverzné atramenty formulované tak, aby poskytovali správnu farebnú interpretáciu iba pod špecifickou hustotou excitačnej energie, čím je ťažšie duplikovať správne čitateľné podmienky [23].

Použitím upkonverzných nanočastíc bol pripravený aj dvojdimenzionálny QR kód jednodukovou tlačou. QR kódy majú potenciál v bezpečnostnej tlači. Pre zaistenie rýchlych odoziev QR kódov sa na tlač používajú atramenty s obsahom β -NaYF₄ dopované Yb³⁺/Er³⁺ alebo Yb³⁺/Tm³⁺. Pripravené kódy sú neviditeľné pri okolitých svetelných podmienkach, ale sú čitateľné pomocou lasera blízkej IČ oblasti. Vyššiu úroveň ochrany je možné dosiahnuť použitím zelených a modrých upkonverzných atramentov založených na kombinácii Yb³⁺/Er³⁺ a Yb³⁺/Tm³⁺ v jednom QR kóde [23].



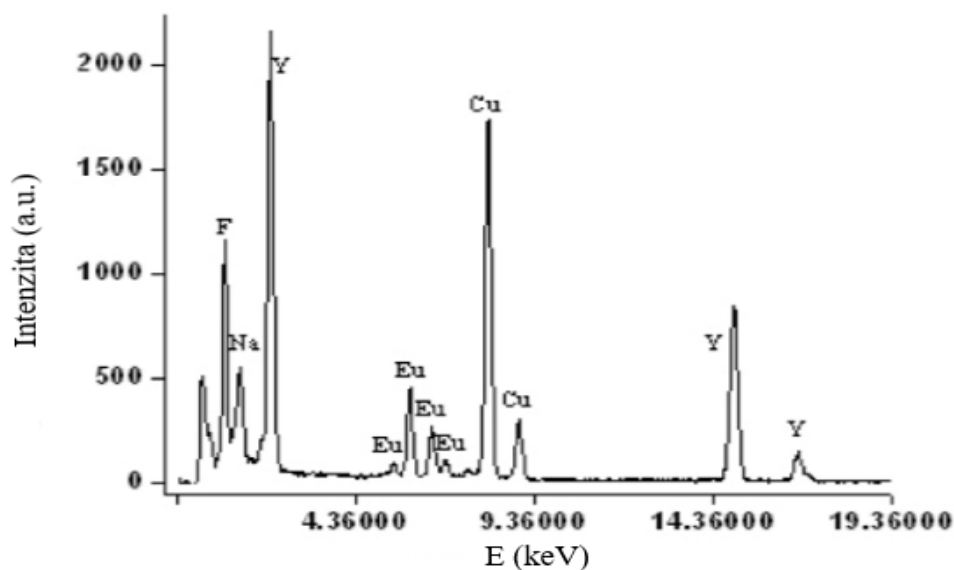
Obr. 9 a) pravidelný QR kód vytlačený na papieri štandardnými metódami. b) Skrytý luminiscenčný up-konverzný QR kód vytlačený pomocou aerosólového prúdu [23]

Na(Y_{1,5}Na_{0,5})F₆ kryštalické nanotyčinky

Použitie týchto materiálov na aplikácie proti falšovaniu pritiahlo v uplynulých rokoch veľkú pozornosť. Schopnosť vyladiť emisnú vlnovú dĺžku z UV–VIS na NIR spektrálne oblasti pomocou fotónovej upkonverzie umožňuje generovať rozsiahlu knižnicu optických čiarových kódov [24].

Ako jeden z najefektívnejších UC materiálov za posledné dve desaťročia, ktorý priťahuje pozornosť je hexagonálna fáza NaYF₄. Variabilitu rôznych upkonverzných jednokryštálových kódov je možné docieľiť použitím kombinácie troch základných farieb a to červenej, zelenej a modrej. Emisie nanotyčínok dopovaných rôznymi typmi lantanoidov je možné identifikovať vďaka silnej upkonverznej luminiscencii týchto hexagonálnych nanotyčínok. Lantanoidy, ktoré sa používajú na dopovanie týchto nanotyčínok sú najčastejšie Yb³⁺/Eu³⁺, Yb³⁺/Tm³⁺ a Yb³⁺/Er³⁺ [24,25].

Výhodou takýchto kódov je aj možnosť analýzy pomocou prístroja XRF. Pre analýzu NaYF₄ dopovaného lantanoidmi sa používa EDXA – energeticky disperzný systém. Výsledky týchto meraní korelujú so skutočnými elementárnymi zložkami. Malý ión Eu³⁺, ktorým je NaYF₄ dopované, je možné identifikovať pomocou XRF analýzy a je možné takto stanoviť jeho koncentráciu [25].

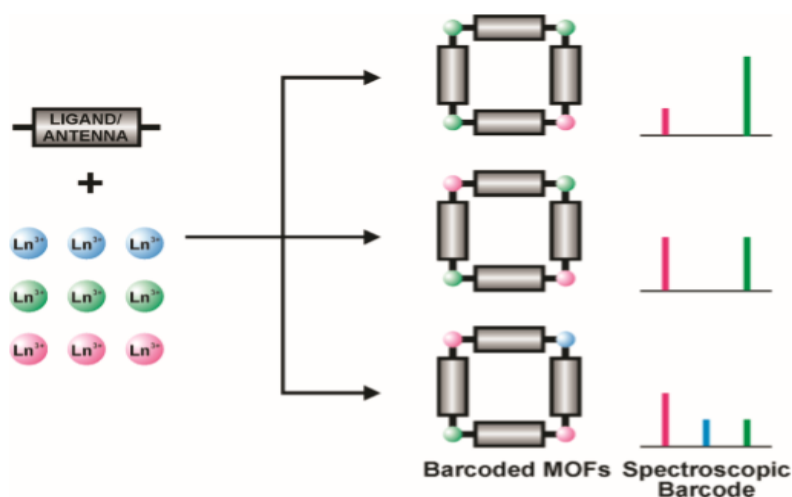


Obr. 10 EDXA spektrum $\text{Na}(\text{Y}_{1.5}\text{Na}_{0.5})\text{F}_6$ nanotyčiniek dopovaných Eu^{3+} [25]

Lantánmi dopované MOF ochranné kódy

Tieto ochranné kódy sú atraktívne pri značení biologických systémov. Môžu však zohrávať dôležitú úlohu súvisiacu s národnými bezpečnostnými účelmi, ako je sledovanie a identifikácia objektov [26].

Luminiscenčné čiarové kódovacie systémy založené na kovových organických sústavách (MOFs) s obsahom lantanoidov majú dobre kontrolovateľné zloženie a fotofyzikálne vlastnosti. Luminiscenčné lantanidové katióny majú jedinečné výhody pri tvorbe čiarových kódov. Vykazujú ostré, neprekrývajúce sa a dobre identifikovateľné emisné spektrá v blízkej IČ a viditeľnej oblasti. Keďže voľné lantanoidy majú veľmi nízke extinkčné koeficienty, chromoforické molekuly („antény“) musia byť umiestnené v tesnej blízkosti lantanoidov, aby umožnili ich senzibilizáciu, takže zlúčenina môže emitovať dostatočné množstvo fotónov pre veľmi citlivú detekciu. Pre praktické aplikácie by bola výhodná spoločná anténa na senzibilizáciu niekoľkých rôznych katiónov lantanoidov, aby sa vytvorila súčasná emisia niekoľkých vlnových dĺžok s použitím jednej excitačnej vlnovej dĺžky. Okrem toho by bolo výhodné, ak by všetky lantanidové katióny boli vložené do dobre definovanej jednotky, ktorá by mohla byť dobre charakterizovaná a zachovala by si svoje vlastnosti. MOF majú ľahko charakterizovateľné kryštalické štruktúry, čo umožňuje vysoký stupeň priestorovej organizácie viacerých rozličných katiónov a organických senzibilizátorov. Kryštalická povaha týchto materiálov umožňuje jednoznačné určenie ich štruktúr z hľadiska presného umiestnenia katiónov a senzibilizátorov [26].



Obr. 11 Príprava MOF čiarového kódu [26]

Väčšinou sú MOF dopované ytterbiom a erbiom. Zmenou množstva lantanoidových solí použitých pri syntéze MOF môže byť sústava prispôbena na to, aby emitovala špecifické spektrum svetla, skoro ako farebný čiarový kód. Obsah lantanoidov je možné identifikovať pomocou energeticky disperznej röntgenovej fluorescence [26].

2.3 Materiálová tlač

V dnešnej dobe sa tlačové techniky nevyužívajú len v grafickom odvetví. Uplatňujú sa aj pri nanášaní funkčných chemických materiálov na rôzne substráty, pričom sa môžu využívať flexibilné substráty ako sú polyméry či polymérne fólie. Materiál je nanášaný na substrát buď rovnomerne alebo štruktúrovane. Klasická farba/atrament sa pri materiálovej tlači nahrádza funkčnou kvapalinou. Výhodu materiálovej tlače je aj možnosť tlačiť na rôzne veľkosti substrátov, pričom je možné tlačiť s vysokou presnosťou, opakovateľnosťou, či produktivitou. Na tlač stačia malé množstvá funkčných kvapalín a je možné potláčať vrstvy hrúbky od 10 nm do 100 μm . Materiálová tlač nezahŕňa už len 2D výtlačky, ale je možné tlačiť aj maticu do trojrozmernej štruktúry – 3D tlač.

Materiálovú tlač môžeme rozdeliť do dvoch skupín a to tlačové techniky s tlačovou formou alebo bez tlačovej formy. Samostatnú skupinu materiálovej tlače tvoria ovrstvovacie technológie, ktoré sa od klasických technológií odlišujú tlačou plných plôch bez štruktúrovania.

Medzi tlačové techniky vyžadujúce tlačovú formu patria technológie ako litografia (ofset), hĺbkotlač, kníhtlač a sieťotlač. Najznámejšie technológie bez tlačovej formy sú elektrofotografia a atramentová trysková tlač (inkjet) [28].

2.3.1 Tlačiarenské techniky s tlačovou formou

Tlačiarenské techniky s tlačovou formou sa označujú ako konvenčné tlačiarenské technológie. Tlačený obraz je preddefinovaný na tlačovú formu. Tlačová forma pozostáva z tlačiacich obrazových oblastí a netlačiacich oblastí. Pri tlači atrament prechádza len cez motívy – tlačiace obrazové oblasti, ktoré majú byť pretláčané na substrát. Atrament sa prenáša v kontaktnej zóne (štrbina, tlačiarenská zóna príslušných povrchov) a medzi tlačovú dosku a

tlačový substrát alebo medzil'ahlý nosič sa musí aplikovať dostatočný kontaktný tlak závislý od procesu. Nosič sa privedie do styku s tlačovým substrátom, no len časť vrstvy atramentu sa preniesie na substrát. Zvyšná vrstva zostáva na tlačovej forme. Teda atrament sa neprenáša úplne. Tieto technológie sa vyznačujú vysokou rýchlosťou, veľkými spracovateľskými kapacitami s výrobnými cyklami lišiacimi sa od stoviek po milióny kópií. Každá z týchto technológií ponúka prácu s rozličnými atramentmi s rôznymi reologickými vlastnosťami [27,28].

Techniky s tlačovou formou môžeme rozdeliť na základe postavenia tlačových a netlačových prvkov na tlačovej forme, a to na tlač z plochy (ofsetová tlač), tlač z výšky (flexotlač, kníhtlač), tlač z hĺbky (hlbkotlač) a taktiež pretláčacia technológia (siet'otlač). Pri tlači z plochy sú tlačové aj netlačové miesta na rovnakej úrovni a prenos atramentu je založený na jeho chemicko-fyzikálnych vlastnostiach. Pri tlači z výšky sú tlačové miesta umiestnené nad úrovňou netlačových, pri hlbkotlači je to dané naopak [29].

Tieto tlačové techniky delíme taktiež na tlač priamu a nepriamu. Pri priamej tlači je atrament/farba pretláčaná priamo na substrát bez vloženého medzičlena, napr. v podobe iného valca, pri nepriamej sa tlačový materiál prenáša najprv na vložené teleso (valec) až potom je pretláčaný na substrát [29].

2.3.2 Tlačiarenské techniky bez tlačovej formy

Tlačiarenské techniky bez tlačovej formy (NIP), označované aj ako digitálne, nevyžadujú stabilný, fyzický, pevný obrazový nosič. Termín „non-impact“ je založený na digitálne riadených tlačových systémoch. Ponúkajú možnosť umiestnenia atramentu tam, kde je to potrebné, cez substrát bez obmedzenia pevného obrazu, čo umožňuje vytvorenie, ak je to potrebné, iba jednej kópie požadovaného obrazu.

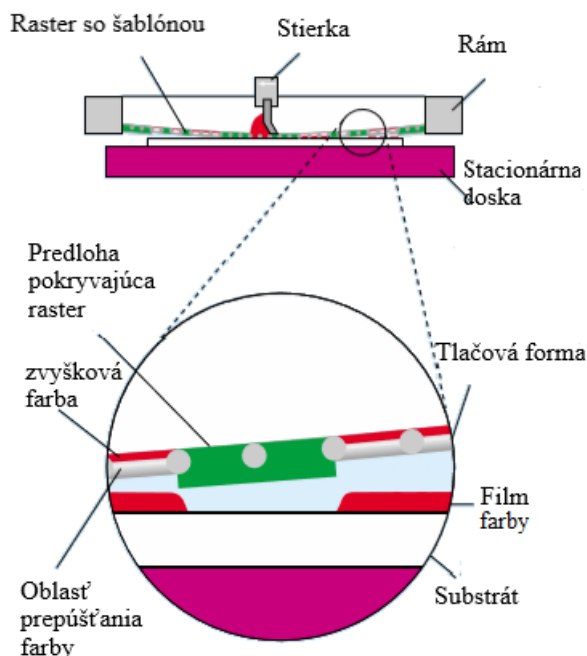
Medzi dve najznámejšie tlačiarenské techniky bez tlačovej formy patria elektrofotografia a ink jet. Pri elektrofotografii zobrazovanie prebieha pomocou nabíjania vhodného fotovodivého povrchu s následným zobrazením cez kontrolovaný svetelný zdroj, čo odpovedá umiestneniu svetelných signálov vo fotovodivom bubne.

Ink jet sa môže deliť na kontinuálny a „drop on demand“ pričom sa zvyčajne používajú tekuté atramenty. Kontinuálny ink jet pracuje na princípe generácie konštantného prúdu kvapôčiek, ktoré sú nabíjané podľa obrazu a riadené elektronicky. Nabité kvapôčky sú vychyľované elektrickým poľom, zatiaľ čo nenabité prúdia na papier. Pri technike drop on demand sa kvapôčka vyrába len vtedy, ak to vyžaduje obraz. Najdôležitejšími technológiami drop on demand sú termálny a piezo ink jet. [27, 28].

2.3.3 Siet'otlač

Siet'otlač je proces, pri ktorom sa atrament pretláča cez „obrazovku“ – raster. Siet'otlačová šablóna slúži ako tlačová forma. Raster je najčastejšie tvorený z tkaniny z prírodného hodvábu, plastu alebo kovových vlákien/nití. V súčasnosti sa všeobecne používa plastická alebo kovová tkanina. Atrament je vytlačený/prenesený cez otvorenú sieť, ktorá nie je pokrytá šablónou. Siet'otlačová forma je teda kombináciou sita a šablóny. Lopatka stierky prechádza cez sito, ktoré tlačí sito do styku so substrátom, a tlačia atrament cez sieťovinu na substrát.

Atrament bude prechádzať len cez otvorené oblasti sieťoviny, čím sa vytvorí požadovaný obraz na substráte [27,28].



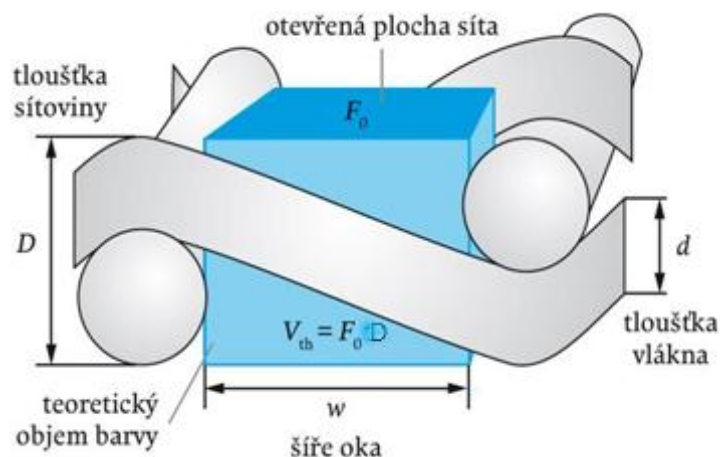
Obr. 12 Schematický obrázok sieťotlače [28]

Sieťovina je charakterizovaná parametrami ako je hrúbka vlákien d (μm), šírka oka w (μm), ktorá udáva vzdialenosť medzi dvoma susednými vláknami, hrúbka sieťoviny D (μm), hustota sieťoviny, ktorá je vyjadrená ako počet vlákien na jednotku dĺžky, a vzdialenosť vlákien (μm) a otvorená plocha sita definovaná ako vid' rovnica (2)

Z týchto parametrov je možné odvodiť teoretický objem farby vid' rovnica (3).

$$F_0[\%] = \frac{w^2}{a^2} \times 100 \quad (2)$$

$$V_{th} = F_0 \cdot D \quad (3)$$



Obr. 13 Geometria sieťoviny [29]

Pri sofistikovaných tlačných produktoch (poltónové výtlačky, viacfarebná tlač) sa používajú takmer výlučne sieťové fotocitlivé vrstvy s diazosenzibilizáciou (na výrobu šablón). Po nanosení filmu a vysušení sa nanosená strana s pozitívnou kópiou filmu exponuje použitím UV svetla. UV svetlo vytvrdzuje fotocitlivú vrstvu filmu na všetkých neobrazových plochách (priehľadné oblasti filmového obrazu). Samotné oblasti obrazu nie sú vytvrdzované a môžu byť odstránené prúdom vody počas vyvolávania. Nasleduje proces sušenia. Možné chyby je možné odstrániť maskovacím lakom (sieťovou výplňou) [28,29].

Sieťotlač je tlačiarenský proces so širokou škálou aplikácií, preto aj so širokou škálou atramentov, ktoré je možno použiť. Viskozita a kompozícia atramentu musí byť prispôbená jemnosti ôk sieťoviny. Sieťotlačové atramenty majú preto širokú škálu viskozít (1 – 100 Pa·s) a obsah pevnej látky môže dosahovať až 90%. Rozpúšťadlá, ktoré sa pri tejto technológii používajú majú nízke výparné rýchlosti aby sa predišlo rýchlemu zasychaniu v sieťových ôkoch [27].

Sieťotlač zahŕňa 3 metódy:

- Flat-to-flat (plocha na plochu). Tlačová forma aj tlačový substrát sú ploché a atrament sa prenáša cez otvory sita na tlačový podklad pohybmi stierky.
- Flat-to-round (plocha na valec)
 - Tlačová forma je plochá, tlač na tlačový substrát sa uskutočňuje pomocou rotujúceho valca. Tlačová forma a tlakový valec sa pohybujú synchronne v jednom smere, v priebehu ktorého sa atrament prenáša cez sieťové otvory na tlačový substrát stacionárnou stierkou.
 - Tlačová forma a stierka sú prispôbené tvaru tlačového podkladu (zakrivené, oblúkové, okrúhle). Tlačová forma a tlačový substrát prebiehajú synchronne v jednom smere a stierka je vo fixovanej polohe. Tento postup sa používa na tlač zakrivených plôch (napr. plechovky, loptičky).

- Round-to-round (valec na valec, rotačná sieťotlač). Tlačová forma je valcová. Tlačová forma, tlačový substrát a tlakový valec sa pohybujú synchronne; atrament sa prenáša zvnútra cez valcovú tlačovú dosku na substrát.

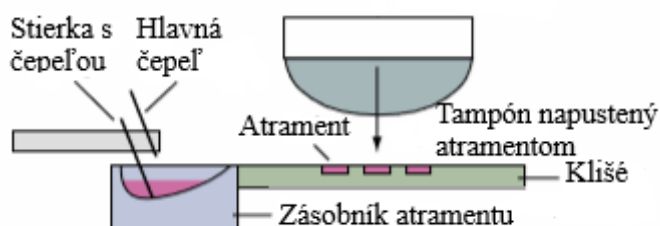
2.3.4 Tampónová tlač

Tampónová tlač je typom nepriamej hĺbkotlače, ktorá používa medzičlen – silikónový nosič na prenos tlačeneho obrazu, ktorý je známy ako „tampón“ alebo „valec“. Zväčša sa používa na prenos 2D obrazu na 3D objekt [28].

Tampónová tlač využíva ako obrazový nosič hĺbkotlačové klišé. Pomocou čepele je klišé naplnené atramentom, pričom tampón je umiestnený nad alebo na substráte. Ak je atrament nanesený vo vyrytých miestach klišé, tampón sa spustí a zakryje tlačový obraz na klišé vďaka jeho pružnosti. Atrament musí byť formulovaný tak, aby priľnul k tampónu. Po tom sa tampón zdvihne z klišé a preniesie sa nad substrát/objekt a následne na neho natlačí obraz. Atrament rýchlo zasychá a tak dobre priľne k objektu. Pre zaistenie prenosu celého množstva atramentu sa používa silikónový olej, ktorý zabezpečí 100 % prenos [28].

Otvorené systémy

Pri otvorených systémoch je atrament uchovaný v atramentovom zásobníku umiestnenom za klišé. Keď sa tampón posunie dopredu k objektu, ktorý sa má potlačiť, určité množstvo atramentu zo zásobníka sa rozotrie po klišé s čepeľou stierky a atrament ostane vo vyleptanom motíve klišé. Počas tohto procesu sa zodvihne hlavná čepeľ (oceľová). Akonáhle sa tampón posunie od objektu smerom k zásobníku atramentu, hlavná čepeľ sa dostane do kontaktu s klišé, odstráni prebytočný atrament z povrchu klišé a nasmeruje ho späť k zásobníku [28,30].

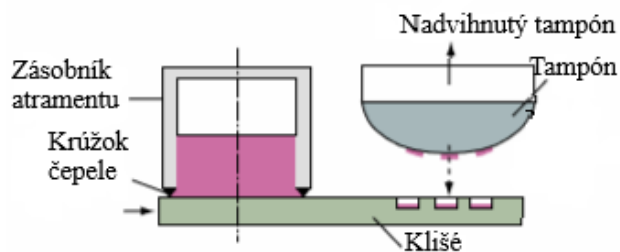


Obr. 14 Tampónová tlač s otvoreným systémom [28]

Zatvorené systémy

S takzvanými uzavretými systémami sa používa hrniec ako uzavretá nádoba s atramentom s presnou hranou vyrobený z tvrdého kovu. Ten slúži ako stierka, čepeľ a zásobník farby v jednom. Klišé musí byť dostatočne veľké, aby sa nádoba s atramentom mohla pohybovať po vyrytom motíve počas nanášania atramentu a umiestniť ho tam, kým sa atrament preniesie na tampón. Zásobník na farbu má zabudované permanentné magnety, vďaka ktorým je stále priťahovaný ku klišé a v prípade fotopolymérneho klišé k oceľovej fixačnej doske. V zásobníku na farbu sa nachádza vymeniteľný prstenec z keramiky alebo kovu, ktorý

uzatvára a tesní farbu a zabraňuje tak samovoľnému vytečeniu farby zo zásobníka. Zásobník atramentu môže zostať v tejto polohe takmer ľubovoľný čas, napríklad cez noc alebo cez víkend bez prebiehajúcej tlače, bez toho, aby atrament stratil akékoľvek významné množstvo rozpúšťadla. Pre dlhé výrobné cykly sú atramentové hrnce vybavené integrovaným systémom prívodu rozpúšťadla a atramentu [28,30].



Obr. 15 Tampónová tlač s uzavretým systémom [28]

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Chemikálie, zariadenia a software

3.1.1 Chemikálie a materiál

- Ekvisignálna zmes 1
- Ekvisignálna zmes 3
- Ekvisignálna zmes 4
- Ekvisignálna zmes 5
- Ekvisignálna zmes 6
- Ekvisignálna zmes 7
- Oxid niobičný
- Upkonverzný prášok
- Dowanol PM
- Roztok polyméru F
- Roztok polyméru M
- Roztok polyméru N
- matovadlo (SiO_2)
- Whatman papier no.1
- ISO papier

3.1.2 Zariadenia

- Analytické váhy, Sartorius
- Sklenené guľičky, Merci ($d = 3 \text{ mm}$)
- Pasteurova pipeta
- Laboratórna trepačka, Heidolph, Vibramax 100
- Sieťotlač, Rokuprint GmbH, SD05, SERVIS CENTRUM, a.s.
- Tampónová tlač, TecaPrint, HM 101, SERVIS CENTRUM, a.s.
- Ručný röntgenový spektrometer a ručný analyzátor kovov DELTA SDD, BAS Rudice spol. s r.o.

3.1.3 Software

- Microsoft Word
- Microsoft Excel
- Origin 2018b

3.2 Príprava kompozíc

3.2.1 Mletie a zloženie ekvisignálnych zmesí

Do silnostennej sklenenej nádoby 300 ml sa nasypalo:

- 160 g sklenenej balotiny č. 6 (priemer guľčiek 0,75 mm až 0,85 mm)
- 50 g zmesi oxidov lantanoidov
- 5 g dispergátoru Disperbyk 103
- 120 g Dowanol PM (disperzia 40 % oxidov)

Mlelo sa skleneným miešadlom, plochý kotúč o priemere 4,7 cm, rýchlosťou 2000 ot/min. Sklenená nádoba sa utesnila alobalom aby sa obmedzilo odparovaniu rozpúšťadla. Po 24 hodinách sa nádoba s násadou odvážila a doplnil sa odparený Dowanol PM. Odobrala sa kvapka disperzie, zriedila etanolom a zmeralo sa UV-VIS spektrum slabo zakaleného roztoku v rozmedzí 230–550 nm. Pomer absorbancií 230 nm/550 nm by mal byť väčší než 3,5 (častice 120 nm).

Pre dostatočné namletie je potreba 3 dni mletia. Po mletí sa balotina odfiltrovala cez polypropylenovú filtračnú plachetku. Sklenená nádoba sa vypláchla 20 ml Dowanolu a premyla sa balotina na filtri. Výťažok disperzie bol 95 g.

Tab. 1 Zloženie ekvisignálnych zmesí

	ESS č. 4		ESS č. 5		ESS č. 6		ESS č. 7		ESS č. 8	
Oxid prvku	navážka (g)	hm %	navážka (g)	hm %	navážka (g)	hm %	navážka (g)	hm %	navážka (g)	hm %
La	4,3	8,65	5	10	12,05	24,1	13,63	27,28	12,61	25,22
Sm	4,4	8,85	4,5	9	9,64	19,28	8,92	17,84	9,17	18,34
Gd	5	10,06	5	10	8,03	16,06	7,43	14,86	7,64	15,28
Dy	5	10,06	5	10	8,03	16,06	7,43	14,86	7,64	15,28
Nb	31	62,37	30,5	61	12,25	24,5	12,59	25,18	12,95	25,90
Celkom	50		50		50		50		50	

3.2.2 Charakterizácia polymérov

Pre zistenie sušiny roztokov polymérov sa zvažilo čisté sklíčko, na ktoré sa naniesla tenká vrstva daného polyméru. Sklíčko sa následne znova zvažilo a dalo sušiť do sušiarne pri teplote 105 °C. Po vysušení sa sklíčko s vysušeným polymérom znova zvažilo.

Tab. 2 Výpočet sušiny pre daný typ polyméru

Roztok polyméru	Sušina [%]
M	30,9
N	33,9
F	28,2

3.2.3 Príprava atramentov

Príprava atramentu s Nb₂O₅

Pred samotným použitím ekvisignálnej zmesi sa testovala intenzita signálu za použitia oxidu niobičného v rôznych pomeroch, ktorý sa primiešaval do zvoleného polyméru s definovanou hmotnosťou. Zvolené množstvo polyméru bolo 10 g. Pri príprave sa postupovalo stále rovnako, navážil sa roztok polyméru M do vialiek a postupne sa primiešal oxid niobičný a to v kroku po 5 mg, začínajúc od 5 mg do 50 mg. Takto pripravená séria pást sa potláčala pomocou sieťotlače. V prípade tampónovej tlače sa pripravili vzorky pozostávajúce z 10 g roztoku polyméru, do ktorého sa pridalo 50 mg a 250 mg oxidu niobičného. Z pripravených vzoriek sa odobrali 3 g vzorky a doplnili 3 g rozpúšťadla TPV, pretože v prípade tampónovej tlače bolo potrebné vzorku nariediť.

Príprava atramentu s ekvisignálnou zmesou

Ako optimálne množstvo vykazujúce dostatočný signál sa stanovilo 0,2 g ESS do 2 g roztoku polyméru pre sieťotlač. Pred samotným navážením bolo potrebné ESS zmes pretrepať na trepačke z dôvodu sedimentácie čiastočiek zmesi. Po pretrepaní sa navážili vzorky s definovaným množstvom polyméru a pridala sa ESS zmes v stanovenom množstve. Pre tampónovú tlač sa vzorka rovnako doplnila rozpúšťadlom TPV (Dowanol) a to množstvom 0,5 g rozpúšťadla na 2 g vzorky.

Optimalizácia atramentu s ESS pre tampónovú tlač

Pre tampónovú tlač bolo potrebné optimalizovať množstvo ESS, pretože atrament nevykazoval dostatočný signál na XRF. Do stanovených 10 g polyméru sa pridalo väčšie množstvo sušiny a ako dostačujúce množstvo sa osvedčilo 41,49 hm % ESS (5 g ESS do 10 g) polyméru. Z tejto zmesi sa odobrali 2 g vzorky a doplnili Dowanolom. Aby sa

zachovala rovnaká sušina aká bola predtým, vyrátalo sa potrebné množstvo Dowanolu, ktoré bolo 0,3 g na 5 g ESS.

Atrament s ESS a UCNP

Keďže výsledná kompozícia atramentu by mala byť zmesou ekvisignálnej zmesi s upkonverzným práškom, do atramentu so stanoveným množstvom ESS (10 g polymér + 2 g ESS) pre sieťotlač a (10 g polymér + 5 g ESS) pre tampónovú tlač sa pridalo 260 mg UCNP, čo je optimalizované množstvo pre túto kompozíciu.

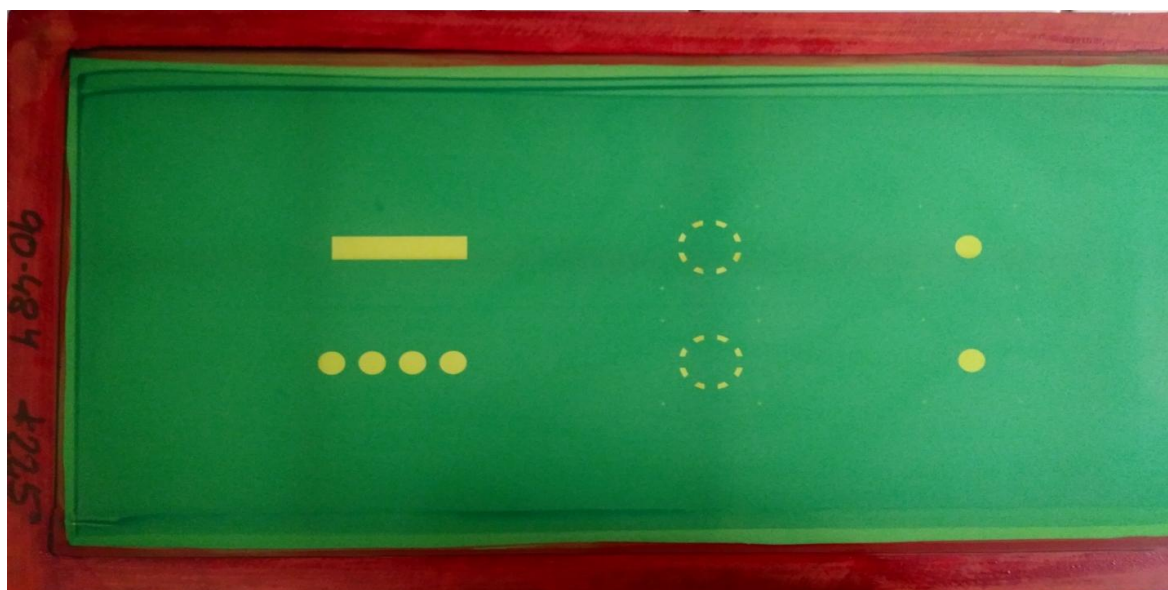
3.3 Tlač kompozíc

Na tlač pripravených kompozíc boli zvolené dve tlačové techniky a to sieťotlač a tampónová tlač. Pre prax je najjednoduchšia tampónová tlač.

3.3.1 Sieťotlač

Na tlač atramentov bol použitý sieťotlačový stroj RokuPrint SD05. Je to priemyselné sieťotlačové zariadenie s mikroprocesorom, s možnosťou presného nastavenia parametrov, ako je výška odtrhu, prítlak stierky, uhol stierky, rýchlosť tlače, začiatok a koniec tlače.

Sieťotlačová šablóna pozostáva z rámu, napnutej sieťoviny a motívu vytvoreného na sieťovine. Na tento experiment sa používal motív kolieska alebo štvorčeka. Rám je základom kvalitnej šablóny. Pre priemyselnú tlač sa často používajú kovové rámy, no pre nás sa najviac však osvedčili rámy z hliníkovej zliatiny. Sú pevné, ľahké a majú dlhú životnosť. Rámy na sieťotlač sa volia tak, aby ostal dostatočný priestor okolo motívu. Sieťovina sít môže mať rôznu hustotu vlákien, na tento experiment bola použitá sieťovina s hustotou 90 vlákien/cm. Všetky sita boli pripravené pre naše potreby firmou SERVIS CENTRUM a.s. Pasty sa tlačili na vybraný typ substrátu.



Obr. 16 Sito na sieťotlač

Postup tlače:

Pred každou tlačou sa pripravila kompozícia s definovaným množstvom polyméru a ESS, prípadne UCNP podľa postupu v kapitole 3.2.3. Pred samotnou tlačou sa kompozícia poriadne premiešala špachtličkou aby neostali žiadne usadené častice na dne vialky. Na tlač sa vždy používalo sito s parametrami 90-Y48 s teoretickým objemom farby $19,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ a potláčal sa motív štvorčeka. Na tlač sa používala stierka so spätnou raklou. Nastavenie sieťotlačového stroja bolo vždy rovnaké.

Vrstvenie

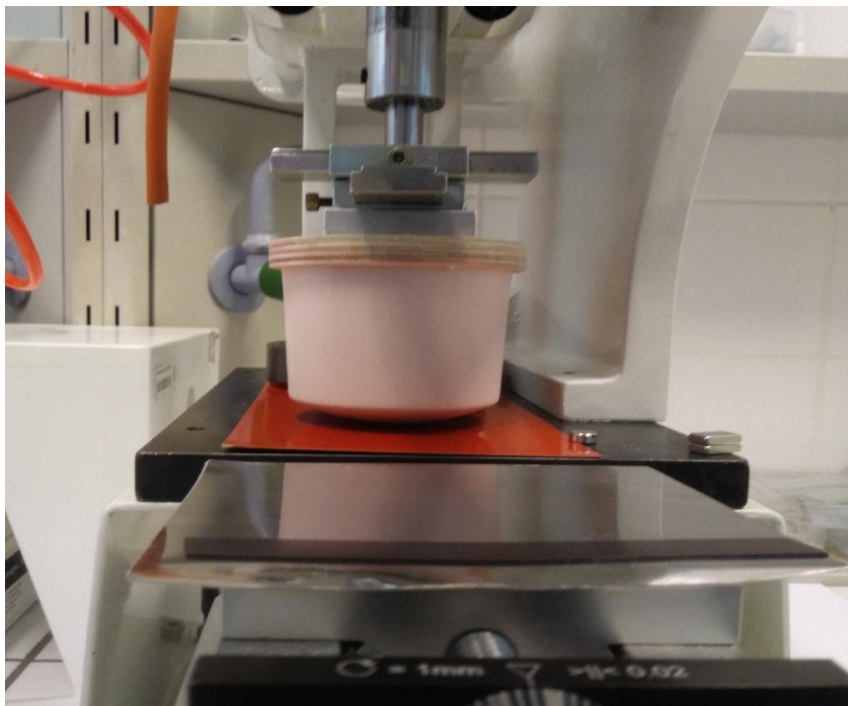
Pri nanášaní viacerých vrstiev na jedno miesto bolo dôležité sa srafiť presne vrstva na vrstvu. Vždy sa tlačila mokrá do suchej, t.j. každá vytlačená vrstva sa sušila na ohrevnej doske pri teplote $90 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu aspoň 10 s, pri väčšom nánose vrstiev sa čas sušenia o niečo predĺžil kým vrstvy neboli úplne suché. Na tlač bol použitý ISO papier.

Prestoj tlače

Pri prestoji tlače sa testovali vlastnosti kompozície, či sa počas tlače nemení viskozita kompozície alebo či nezasychá na site. Tlačilo sa s prestojom 1 minúta, začalo sa pri 0 minúte a pokračovalo do 5 minút. Vytlačili sa vždy dva výtlačky každý na samostatný papier. Pri tomto experimente sa tlačilo na ISO papier.

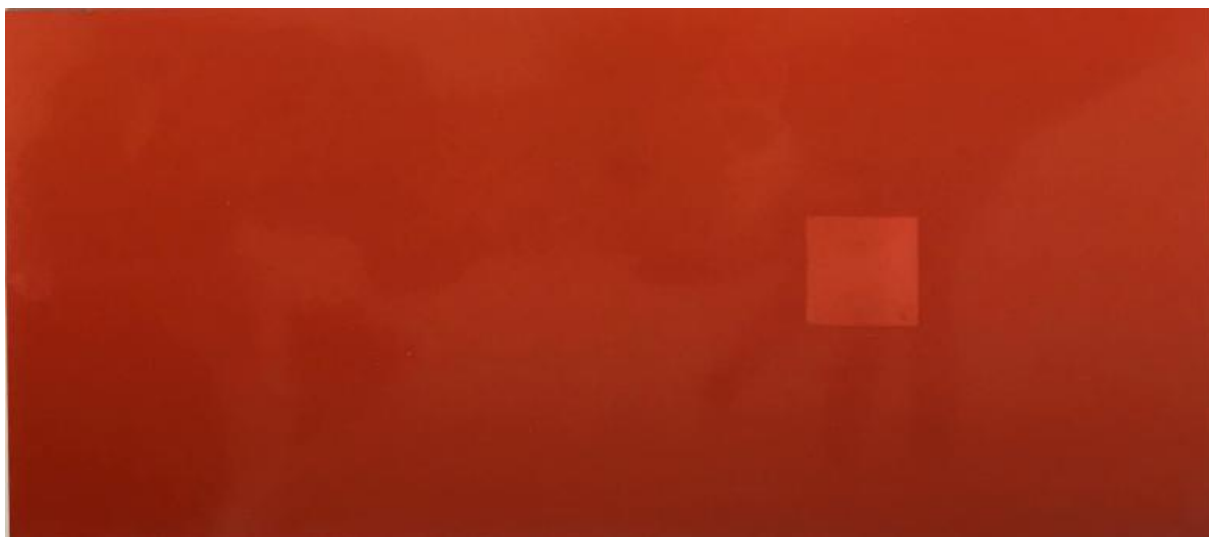
3.3.2 Tampónová tlač

Ako ďalším zariadením na tlač vzoriek bola tampónová tlač. Na tlač bolo použité zariadenie TecaPrint HM 101. Ide o kompaktné zariadenie s uzavretým zásobníkom. Používal sa silikónový tampón guľatého tvaru ako je zobrazené na Obr. 17.



Obr. 17 Tampónový stroj so silikónovým tampónom

Na tlač bolo použité oceľové alebo sklenené klišé, s rastrom a bez rastru s hrúbkou cca 0,5 mm pre oceľové klišé. Najviac sa osvedčila tlač s oceľovým klišé s rastrom, pretože výtlačky boli pravidelné a neroztekal sa atrament pri tlači. Potláčali sa buď kolieska alebo štvorčeky a hĺbka motívu bola zmeraná pomocou profilometra.



Obr. 18 Klišé na tampónovú tlač



Obr. 19 Potláčanie archívnych papierov pomocou tampónovej tlače

Postup tlače:

ESS č. 3

Pred každou tlačou sa pripravila kompozícia pre tampónovú tlač, pričom pri práci s ESS č. 3 sa odobrali 2 g zo vzorky, ktorá pozostávala z 10 g polyméru a 2 g ESS a pridal sa Dowanol v množstve 0,5 g. Pracovalo sa s oceľovým klišé s fotopolymérnou vrstvou č. 3 a so skleneným klišé. Potláčalo sa na ISO papier, motív kolieska.

Polohy tampónu

Pri určovaní správnej polohy tampónu sa určila nulová poloha tampónu, ktorá bola 5,85 cm. Zmerala sa mikrometrom od vrchu tampónu po dotyk tampónu na podložku. Výška tampónu sa menila vždy o 1 mm. Skončilo sa pri výške 5,55 cm. Ako najvhodnejšia poloha bola výška tampónu 5,75 cm, čiže deformácia tampónu predstavovala 2 mm.

ESS č. 6 a ESS č. 7

Pri práci s ESS č. 6 a 7 bola príprava kompozície rovnaká avšak okrem 2 g do 10 g laku sa pripravila aj škála s vyšším obsahom sušiny ESS kvôli zvýšeniu odozvy na XRF. Jednotlivé prídavky ESS a dowanolu sú zobrazené v Tab. 3. Potláčalo sa na ISO papier a Whatman no. 1 s oceľovým klišé č. 4, motív štvorčeka.

Tab. 3 Vypočítané množstvá ESS a prídavky Dowanolu v tlačovej kompozícii

Suspensia ESS (g)	hm.% oxidov	Obsah Dowanolu v suspenzii ESS č. 6 (g)	Celková hmotnosť zmesi (g)	Dowanol v tlačovej kompozícii (g)	Prídavok Dowanolu (g)	Obsah Dowanolu v tlačovej kompozícii (g)
2	20,60	1,2	12,0	0,20	0,50	0,70
3	28,04	1,8	13,0	0,28	0,42	0,70
3,5	31,25	2,1	13,5	0,31	0,39	0,70
4	34,19	2,4	14,0	0,34	0,36	0,70
4,5	36,89	2,7	14,5	0,37	0,33	0,70
5	39,37	3,0	15,0	0,40	0,30	0,70

ESS č. 8

Pripravili sa dve kompozície, jedna obsahovala 2 g ESS do 10 g polyméru a druhá 5 g ESS do 10 g polyméru a následne sa z nich odobrali 2 g vzorky a doplnili Dowanolom v zmysle Tab. 3. Tlačilo s klišé č. 5 na ISO papier a Whatman no. 1.

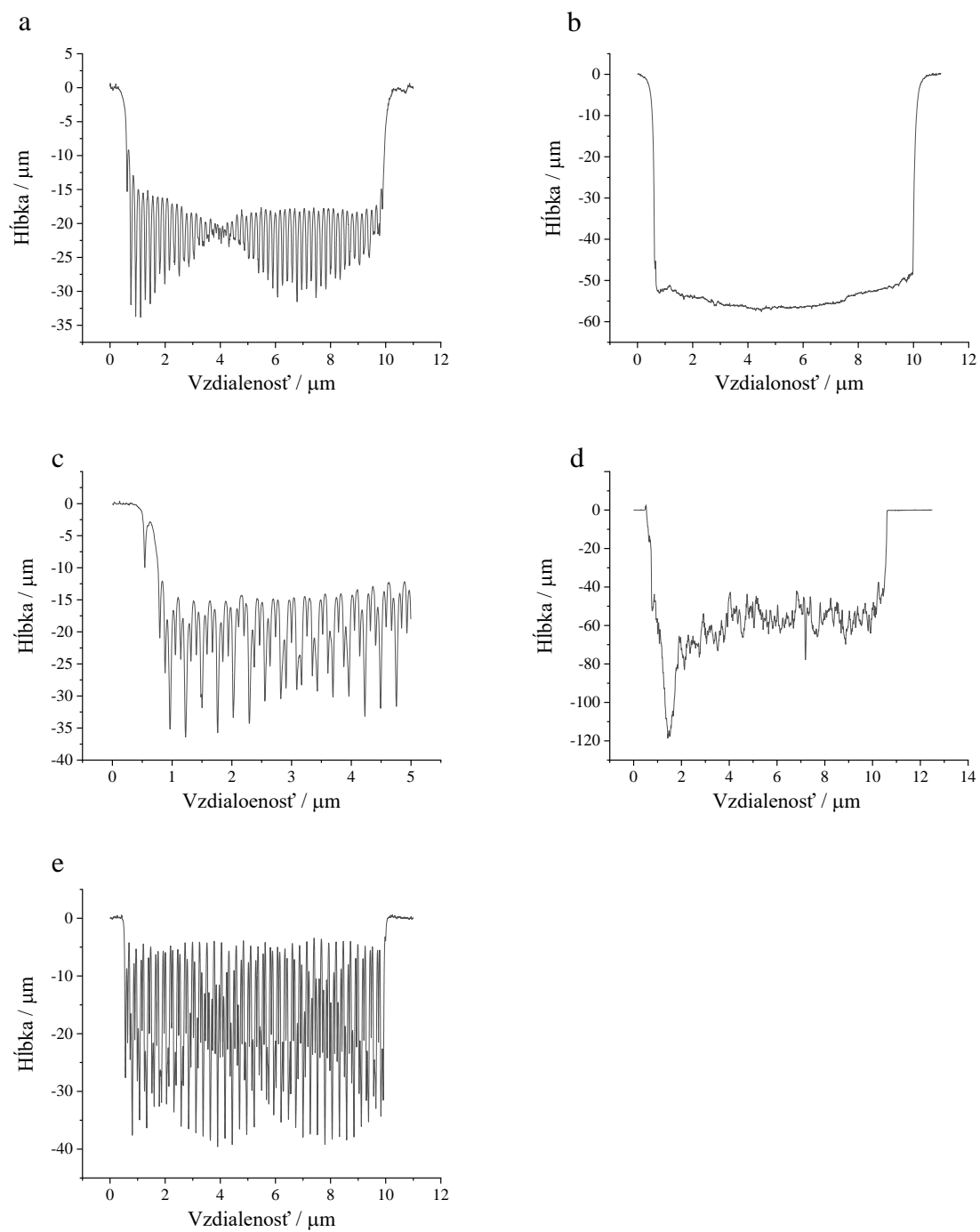
Charakterizácia klišé

Tab. 4 Charakteristika klišé pomocí profilometra

	Hĺbka (μm)	Výška rastru (μm)	Teoretický objem farby / 10 ⁻² cm ³
Oceľové klišé s fotopolymérnou vrstvou č. 1	33	15	16,8
Oceľové klišé s fotopolymérnou vrstvou č. 3	55	-	43,2
Oceľové klišé s fotopolymérnou vrstvou č. 4	35	20	78,3
Oceľové klišé s fotopolymérnou vrstvou č. 5	37	32	13,9
Sklenené klišé	75	30	2,5

$$S = \frac{\pi \cdot d^2}{4} = \frac{3,14 \cdot 1^2}{4} = 0,785 \text{ cm}^2 \quad (4)$$

$$V_{th} = S \cdot h = 0,785 \cdot 21,45 \cdot 10^{-3} = 16,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \quad (5)$$



Obr. 20 Grafické znázornenia jednotlivých klišé zmerané profilometrom a) klišé č. 1, b) klišé č. 3, c) klišé č. 4, d) sklenené klišé, e) klišé č. 5

3.4 Analýza pomocou ručného röntgenového fluorescenčného spektrometra

Prenosné röntgenové fluorescenčné (pXRF) spektrometre majú tu výhodu, že sú relatívne malé a ľahké, čo umožňuje ich použitie pre analýzu v oblasti so zrovnateľným výkonom vo vzťahu ku stolným spektrometrom. Ďalšou výhodou je možnosť napájania z batérie, čo eliminuje potrebu externého zdroja sieťovej zásuvky, a všeobecne majú niektoré vstavané alebo ľahko pripojiteľné úložisko a spracovanie dát [31].

Existujú taktiež určité nedostatky, napríklad v dôsledku malého objemu vzorky, pri heterogénnych vzorkách by to mohlo viesť ku zdroju analytických chýb. Analýza je taktiež veľmi citlivá na maticové účinky, čo sťažuje získanie spoľahlivých kvantitatívnych výsledkov, pokiaľ sa používajú štandardy [31].

Analýzátor Delta je ručný röntgenový spektrometer ED-XRF/RTG – ručný analyzátor kovov využíva kompaktné miniatúrne röntgenky s výkonom 4 W a pre ľahké prvky využíva možnosti maximálneho prúdu 2000 μA . Využíva SDD detektor vďaka čomu dosahuje výnimočné detekčné limity a citlivosť aj pre prvky ako sú Mg, Al, Si, P, S, ... Veľmi úzka geometria detektoru, vzoriek a röntgenky zaisťuje maximalizáciu užitočného signálu a dosiahnutie najlepších možných meraní. Má vynikajúce analytické parametre a je určený pre PMI, QC, QA a NDT analýzy. Rovnako je určený na stanovenie chemického zloženia materiálov [32].



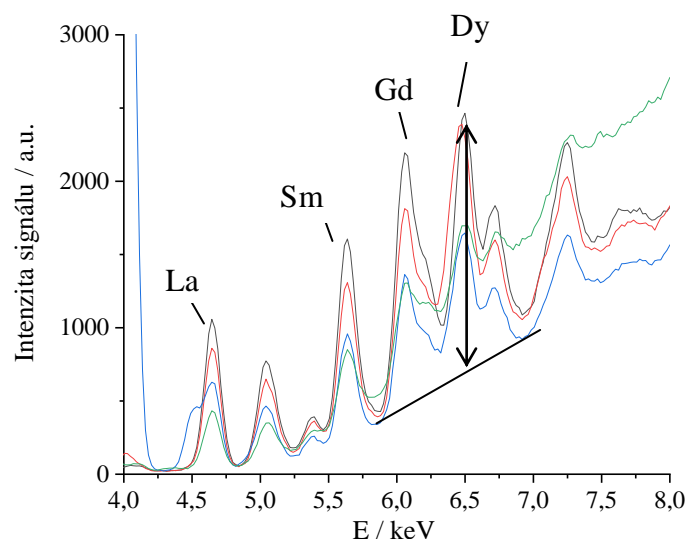
Obr. 21 Ručný analyzátor XRF [32]

Analýza vzoriek

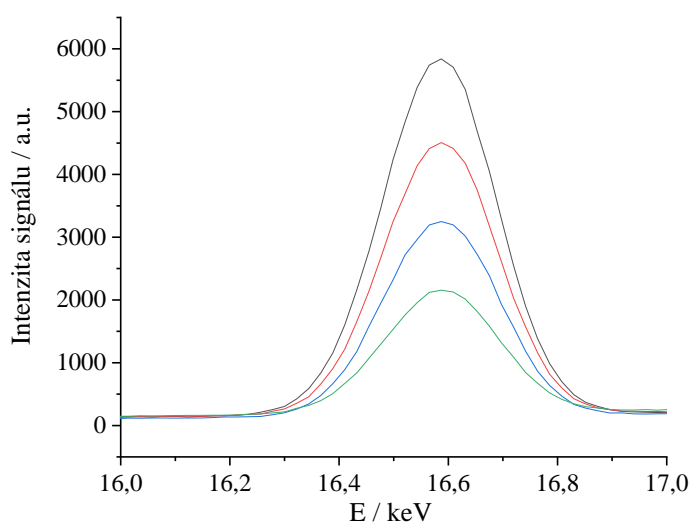
Vytlačené vzorky na danom type papiera sa analyzovali pri dvoch rôznych napätiach, jedno napätie pre samotný niób (40 kV) a druhé pre ekvisignálnu zmes (15 kV). Nastavenie merania bolo stále rovnaké, nastavovalo sa meranie – ľahká matica, mód 2, meranie pre jedno zvolené napätie trvalo 60 sekúnd. Vzorka sa umiestila na výstup RTG žiarenia a zmerala sa na

jednom ľubovoľnom mieste. Rovnakým spôsobom sa zmerali všetky vzorky na danom papieri.

Získané údaje sa ukladali do Microsoft Excel a jednotlivé dáta boli vyhodnotené. Zo získaných spektier sa určilo na základe polohy na osi x (E/keV) o aký prvok sa jedná. Jednotlivé intenzity pre prvky sa odčítali z osi y po úprave na nulovú líniu. Poloha pásov jednotlivých lantanoidov je znázornená na Obr. 22



Obr. 22 Ukážka spektra XRF pre ESS s polohou pre jednotlivé lantanoidy a odčítaním výšky píku na nulovú líniu



Obr. 23 Ukážka spektra XRF pre Nb

3.5 Meranie lesku

Úlohou bolo zmatniť polyméry M a F pomocou daného množstva matovadla. Pripravila sa škála vzoriek použitím 8 g polyméru s matovadlom od 0,04–0,24 g. Lesk sa zmeral pomocou leskomeru pri troch rôznych uhloch, a to 20, 60 a 85°. Taktiež pre porovnanie sa potlačili polyméry aj bez matovadla.

Na meranie lesku sme použili leskometer BYK Gardner Micro-Tri-Gloss (4563) 20/60/85 degree Gloss Meter, ktorý nám sprostredkovali na fakulte chemicko-technologickej v Pardubiciach. Vzorky sa tlačili pomocou sieťotlače a to 4 výtlačky na jeden typ papiera. Na porovnanie sa tlačili vzorky na ISO papier a Whatman.

Používajú sa 3 geometrické meracie rozsahy :

- 20°: vysoký lesk 10×10 mm (0.4×0.4 in)
- 60°: stredný lesk 9×15 mm (0.35×0.6 in)
- 80°: nízky lesk 5×38 mm (0,2×1,5 in)



Obr. 24 Leskometer BYK Gardner Micro-tri-gloss [33]

4 VÝSLEDKY PRÁCE A DISKUSIA

Cieľom tejto práce bolo pripraviť tlačové formulácie zmesí vybraných oxidov pre sieťotlač a tampónovú tlač, optimalizovať zloženie zmesí z hľadiska tlačiteľnosti a detekovateľnosti a stanoviť jednotlivé prvky pomocou techniky XRF.

Experimenty boli vykonávané na FCH VUT v Brne, merania pomocou ručnej XRF prebiehali na VŠCHT v Prahe. Použité zmesi sa pripravovali v COC s.r.o v Pardubiciach a hmotnostné zloženie prvkov sa upravovalo podľa potreby. Na počiatkoch experimentu sa pracovalo s čistým oxidom niobičným, pričom sa zisťovala potrebná odozva signálu pre ďalšiu prípravu zmesi oxidov lantanoidov, ktorá by po vytlačení v zmesi s organickým polymérom poskytovala rovnaký XRF signál. Ukázalo sa totiž, že rovnaké XRF signály suchej zmesi sa budú značne líšiť od signálu XRF vytlačenej vrstvy rovnakej zmesi v organickom polymére s hrúbkou rádovo 10 mikrometrov. zmesou. Taktiež sa testovali vhodné množstvá roztoku polyméru a pigmentu, aby bola pasta vhodná na tlač pomocou sieťotlače či tampónovej tlače.

V počiatkoch práce bol testovaný vhodný polymér, ktorý by vyhovoval na tlač našich pást. Prvé pokusy pozostávali z laku vyrobeného z roztoku polyméru D, ktorý sa miešal v rôznom pomere s etanolom a dvanolom. Po pár pokusoch sa zistilo, že nie je vhodný na tlač, pretože veľmi rýchlo zasychal a tlač bola problematická. Na tlač sa nakoniec používali roztoky polymérov M, N a F, ktoré vykazovali najlepšie vlastnosti na prípravu našich tlačových kompozícií.

4.1 Experimenty s oxidom niobičným

Keďže nebol známy XRF signál z tenkej vrstvy takmer neviditeľnej značky, nebolo známe ako hrubá musí byť vrstva polyméru s práškovými časticami, aký priemer častíc je vhodný, nebolo známe či je nutné opakovať tlač značky na rovnaké miesto pre zvýšenie signálu, taktiež či ekvisignálna zmes práškovej kompozície poskytne rovnaké signály v tenkej tlačenej vrstve. Nebolo jasné, ako sa zmiešavanie roztokov polymérov a pomocných látok prejavia v tlačiteľnosti vrstiev, reprodukovateľnosti tlače úplne rovnakých zastúpeniach prvkov, prejavujúcich sa rovnakým XRF signálom.

Pri práci s Nb_2O_5 sa postupovalo stále rovnako. Úlohou bolo zistiť čas tlače (zisťovanie prestoja), taktiež pripraviť škálu vzoriek s rôznym obsahom Nb_2O_5 a na základe toho určiť, ktorá z koncentrácií má dostatočný signál. Úlohou bolo taktiež tlačiť vzorky pomocou sieťotlače a tampónovej tlače, následne tieto metódy porovnať.

Pri prvom experimente sa testovali prestoje pri tlači, kedy sa zmeral čas tlače jednej vzorky. To sa otestovalo pri piatich vzorkách s množstvom Nb_2O_5 od 5–25 mg. Tlačilo sa od najnižšej koncentrácie, desať výtláčkov na jeden papier.

Druhý experiment pozostával z prípravy desiatich vzoriek roztoku polyméru M s Nb_2O_5 . Pripravila sa škála koncentrácií ako je popísané v kapitole 3.2.3. Vzorky boli zmerané pomocou prístroja XRF. Výsledky boli vyhodnotené pomocou Dean-Dixonovho testu.

Dean-Dixonov test alebo aj Q-test, je jednoduchý test pre posúdenie výsledkov stanovení v analytickej chémii a vylúčení hrubých chýb.

Postup testu:

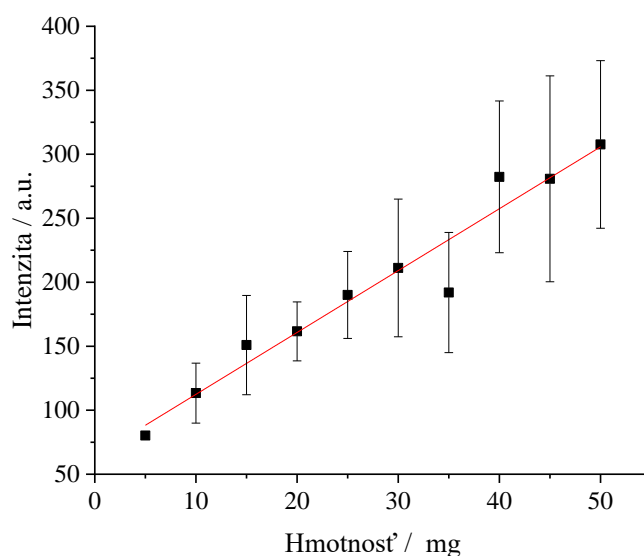
- výsledky stanovenia sa zoradia vzostupne
- na základe týchto hodnôt sa určí variačné rozpätie R – rozdiel medzi najvyššou a najnižšou hodnotou
- následne sa určí Q_{min} tak, že sa vypočíta rozdiel medzi druhou a prvou najnižšou hodnotou na základe vzťahu $Q_{min} = \frac{x_2 - x_1}{R}$
- podobným spôsobom sa určí Q_{max} , vypočíta sa rozdiel medzi dvomi najvyššími hodnotami na základe vzťahu $Q_{max} = \frac{x_n - x_{n-1}}{R}$
- obe hodnoty sa porovnávajú na základe $Q_{kritické}$ pričom hodnota Q_{min} a Q_{max} musí byť menšia než hodnota $Q_{kritické}$
- pokiaľ je Q_{min} väčšie alebo rovné ako $Q_{kritické}$, vyradí sa najmenšia hodnota merania
- pokiaľ je Q_{max} väčšie alebo rovné $Q_{kritické}$, vyradí sa najväčšia hodnota merania
- $Q_{kritické}$ sa určí pomocou tabuliek podľa počtu meraní pri 95 %

Tab. 5 Tabuľka nameraných a vyhodnotených hodnôt pre škálu Nb₂O₅ pre sieťotlač

Hmotnosť Nb ₂ O ₅ na 10 g polyméru v mg	Priemerná intenzita	Smerodajná Odchýlka	Interval spoľahlivosti
5	80,2	11,4	4,1
10	113,4	23,4	8,4
15	150,9	38,8	13,9
20	161,6	23,1	9,2
25	190,1	34,0	15,5
30	211,2	53,8	22,7
35	192,0	47,0	20,3
40	282,4	59,3	25,7
45	280,8	80,4	35,7
50	307,7	65,5	28,3

Interval spoľahlivosti sa ráta podľa vzťahu (6), kde σ predstavuje smerodajnú odchýlku, $t_{\alpha(n-1)}$ predstavuje Studentovo rozdelenie s 95 % pravdepodobnosťou a n je počet meraní.

$$IS = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \cdot t_{\alpha(n-1)} \quad (6)$$



Obr. 25 Grafická závislosť intenzity signálu od množstva Nb₂O₅

Tretí experiment pozostával z prípravy dvoch vzoriek a následnej tampónovej tlače. Pre tento experiment boli pripravené dve vzorky podľa popisu v kapitole 3.2.3. Vzorky boli potlačené na ISO papier a zmerané pomocou XRF a vyhodnotené pomocou Dean-Dixonovho testu.

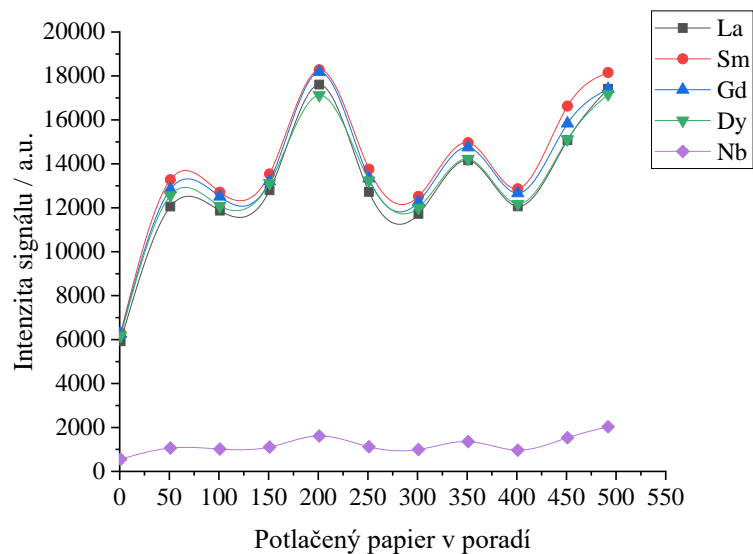
Tab. 6 Tabuľka nameraných a vyhodnotených hodnôt pre rôzne koncentrácie Nb₂O₅ pre tampónovú tlač

Hmotnosť Nb ₂ O ₅ na 10 g polyméru v mg	Priemerná intenzita	Smerodajná Odchýlka	Interval spoľahlivosti
50	75,5	5,3	2,6
250	107,1	13,3	7,1

Pri tampónovej tlači boli oveľa nižšie intenzity a to aj pri vyššej koncentrácii ako pri sieťotlači. Spôsobené to mohlo byť usadzovaním čiastočiek zmesi a tým nedostatočným prenosom vzorky počas tlače. Z tohto dôvodu sa viac osvedčila sieťotlač. Avšak ani pri 50 mg nebola odozva úplne dostačujúca (ideálne aspoň intenzita 500 a.u.). Na základe interpolácie sa zistilo ako dostačujúce množstvo Nb₂O₅ 90 mg na 10 g polyméru pre sieťotlač.

4.2 Experimenty s ESS č. 1

Na základe pokusov s Nb₂O₅ sa namlela prvá ekvisignálna zmes. Na tlač vzoriek bola použitá sieťotlač s parametrami sita 90-Y48. Úlohou bolo vytlačiť 500 výtlačkov, 1 výtlačok na papier, pričom prvá a následne každá desiata bola tlačená na klasický papier a ostatné na ISO papier. Signál výtlačkov bol zmeraný pomocou XRF, zmeral sa každý 50-ty výtlačok, pričom sa zisťovala odozva jednotlivých prvkov. Pasta pozostávala z 30 g roztoku polyméru M + 5,94 g ESS + 2 g Dowanol.



Obr. 26 Grafické znázornenie odozvy jednotlivých prvkov pre každý 50-ty výtlačok

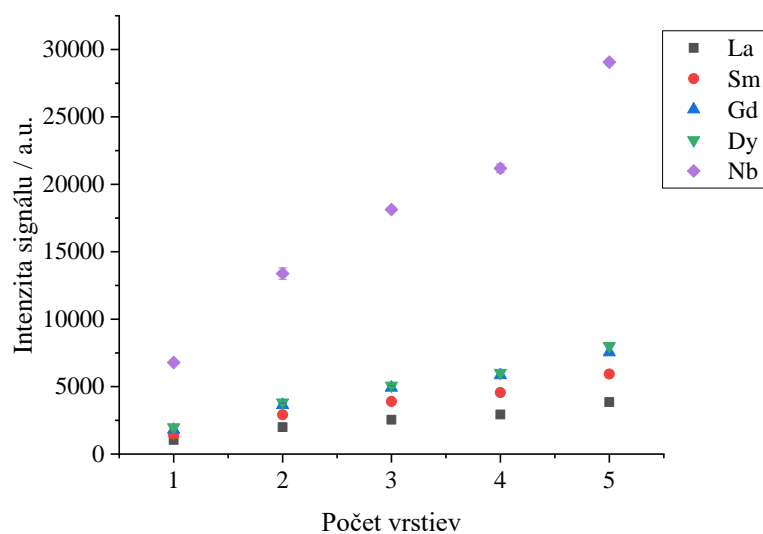
Pri tomto experimente bolo potrebné dokázať, že tlač na mnoho dokumentov v rade bude mať konštantnú odozvu, čo sa však ako je znázornené na Obr. 26 nepreukázalo. Na základe toho sa zvolil Nb ako vnútorný štandard.

4.3 Experimenty s ESS č. 3

S ekvisignálnou zmesou č. 3 sa testovalo vrstvenie – potláčanie do suchej vrstvy, časové prestoje pre sieťotlač a taktiež rôzne polohy tampónu pri tampónovej tlači podľa postupu v kapitolách 3.3.1 a 3.3.2.

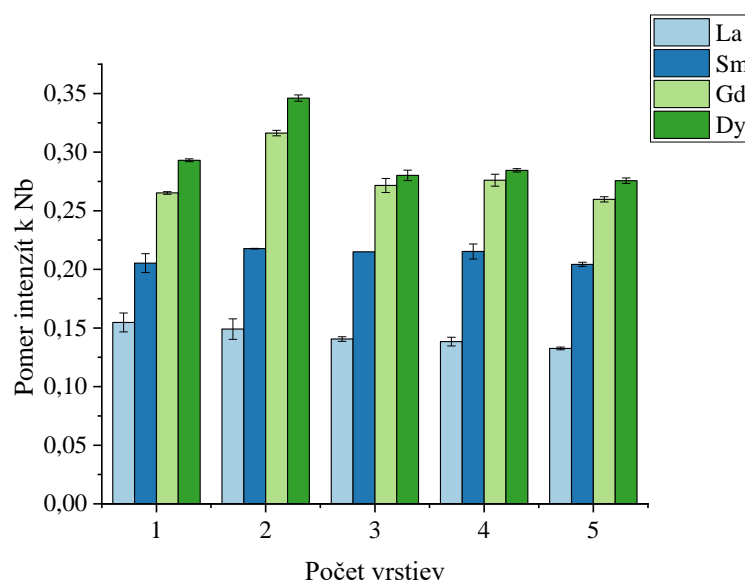
Vrstvenie

- 1 až 5 vrstiev
- zloženie zmesi: 10 g roztok polyméru M + 2 g ESS č. 3
- sito s hustotou vlákien 90/cm
- každá vrstva sa sušila po dobu 10 s na ohrevnej doske pri 90 °C
- vzorky boli zmerané pomocou XRF



Obr. 27 Grafická závislosť intenzity signálu na počte vrstiev pre sieťotlač

Intenzita takmer lineárne vzrastala pri väčšom počte vrstiev, najmenej vzrastala intenzita lantánu. Nanášanie viacerých vrstiev však nemalo až taký význam, výtlačky boli viac viditeľné a dostačujúca intenzita sa dosahovala už pri nánose jednej vrstvy. Vrstvenie pri tomto spôsobe je však možné bez problémov.



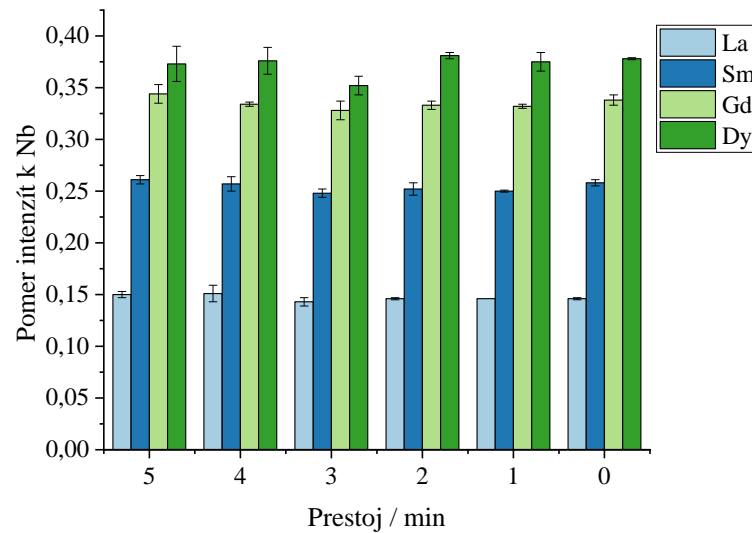
Obr. 28 Grafická závislosť pomeru intenzít k Nb od počtu vrstiev pre sieťotlač

Z grafu 28 je zjavné, že pomery intenzít k Nb s počtom vrstiev klesajú. Hodnoty jednotlivých lantanoidov sú približne rovnaké, k výkyvu došlo pri druhej vrstve.

Prestoje tlače

- tlač s prestojom 1 minúta (0–5 min)
- zloženie zmesi : 10 g roztok polyméru M + 2 g ESS č. 3

- sito s hustotou vlákien 90/cm
- vzorky boli zmerané pomocou XRF

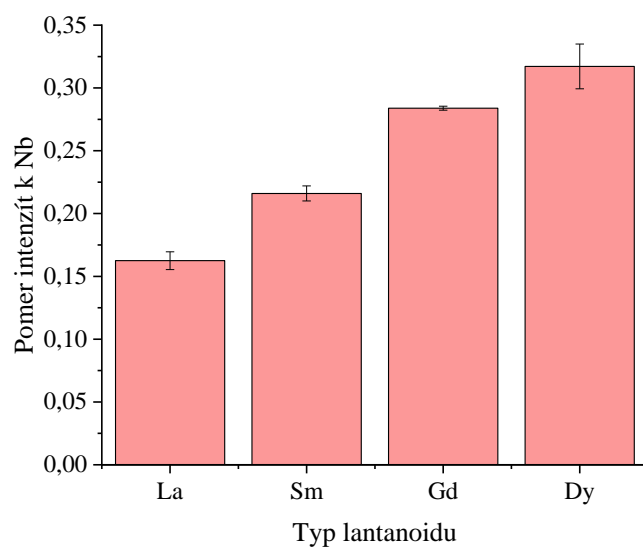


Obr. 29 Grafická závislosť pomeru intenzít k Nb na prestoji tlače pre sieťotlač

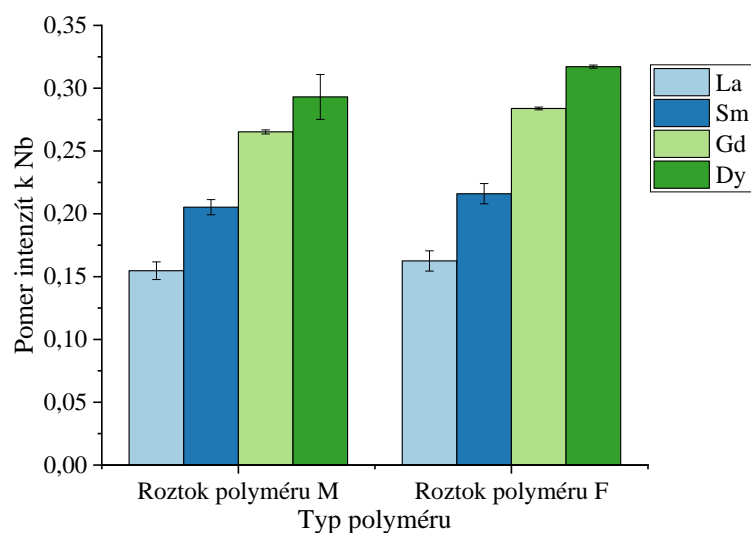
Zistilo sa, že prestoj nemá na tlač veľký vplyv, výsledky boli zaťažené len nepatrnou chybou. Vzorka pri tlači nezasychala na site a pracovalo sa ňou bez problémov.

Tlač s roztokom polyméru F

- zloženie zmesi: 10 g roztok polyméru F + 2 g ESS č. 3
- sieťotlač, sito s hustotou vlákien 90/cm
- vyhodnotenie prístrojom XRF



Obr. 30 Grafická závislosť pomeru intenzít k Nb pre daný lantanoid pre sieťotlač

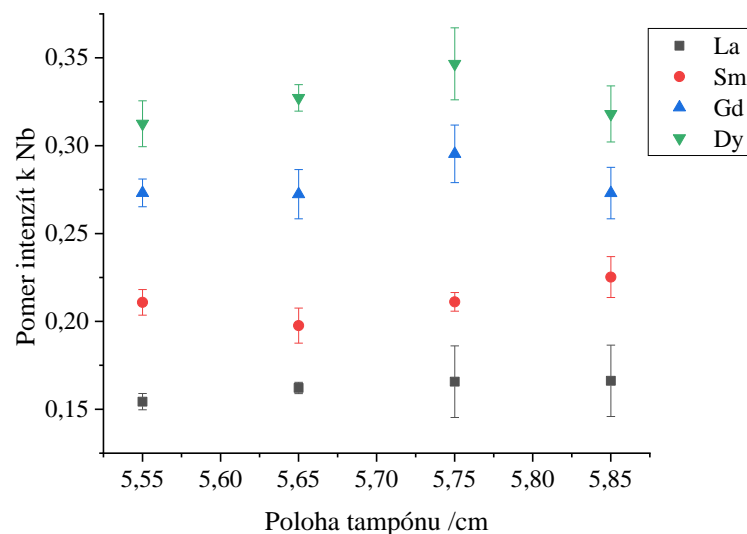


Obr. 31 Grafická závislosť pomeru intenzít k Nb od typu polyméru pre sieťotlač

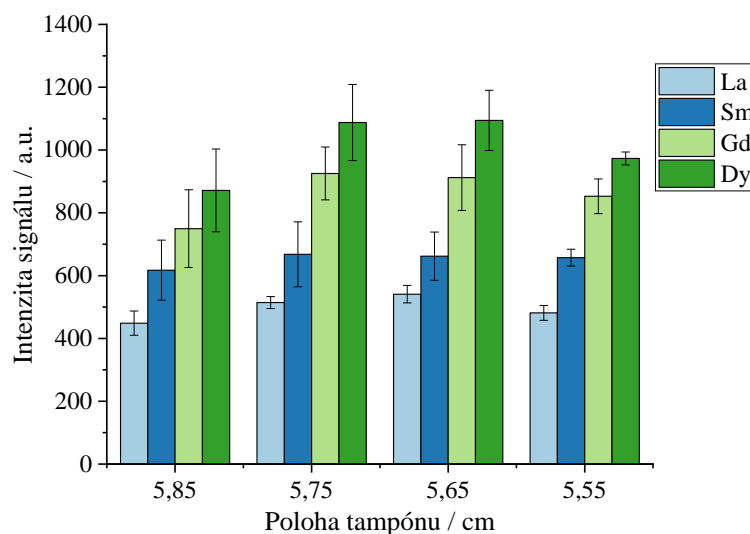
Dôvodom pre tlač s polymérom F bolo skúsiť správanie pasty pri tlači s iným roztokom polyméru. Roztok polyméru F sa javil ako vhodný pre tlač, nezasychal pri tlači a výsledky boli takmer porovnateľné pre pastu pozostávajúcu z roztoku polyméru M a F.

Tampónová tlač s rôznymi polohami tampónu

- zloženie zmesi: 2 g roztok polyméru M + 0,2 g ESS č. 3 + 0,5 g TPV
- tampónová tlač, sklenené kliše
- rôzne polohy tampónu: 5,85; 5,75; 5,65; 5,55 cm – vid' kapitola 3.3.2



Obr. 32 Grafická závislosť pomeru intenzít k Nb na polohe tampónu pre všetky lantanoidy



Obr. 33 Grafická závislosť intenzity signálu na polohe tampónu pre všetky lantanoidy

Pri tlači sa skúšali 4 rôzne polohy tampónu, pričom sa zisťovala poloha, pri ktorej sa dosiahne najlepší prenos vzorky, resp. pri, ktorej sa dosiahne najvyššia intenzita signálu. Ako najlepšie nastavenie tampónu boli polohy 5,65 a 5,75 cm kedy sa dosiahli najvyššie intenzity signálu.

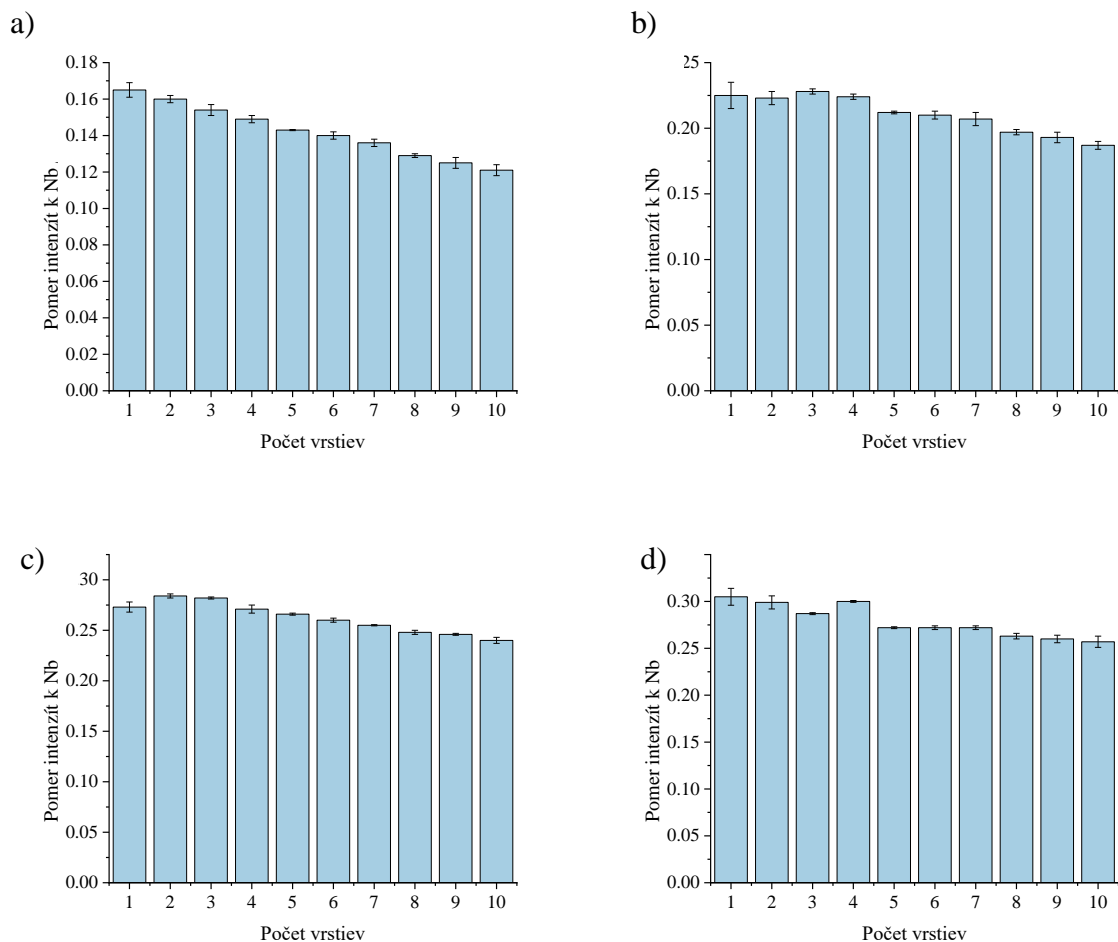
4.4 Experimenty s ESS č. 4

S ekvisignálnou zmesou č. 4 sa pripravili pasty pozostávajúce z troch rôznych polymérov a to M, F a N. Jedna pasta bola pripravená z polyméru M s prídavkom upkonverzného prášku. Cieľom bolo potlačiť 1 až 15 vrstiev na ISO papier zo všetkých pripravených pást pomocou

sieťotlače vid' kapitola 3.3.1 a vzorky zmerať pomocou XRF a objasniť veľkosť odozvy signálu jednotlivých prvkov vo vrstvách s veľkým obsahom organického polyméru, ktorý by mohol tieniť XRF signál.

Roztok polyméru M

- zloženie zmesi: 30 g polymér + 6 g ESS č. 4
- sieťotlač, sito s hustotou vlákien 90/cm

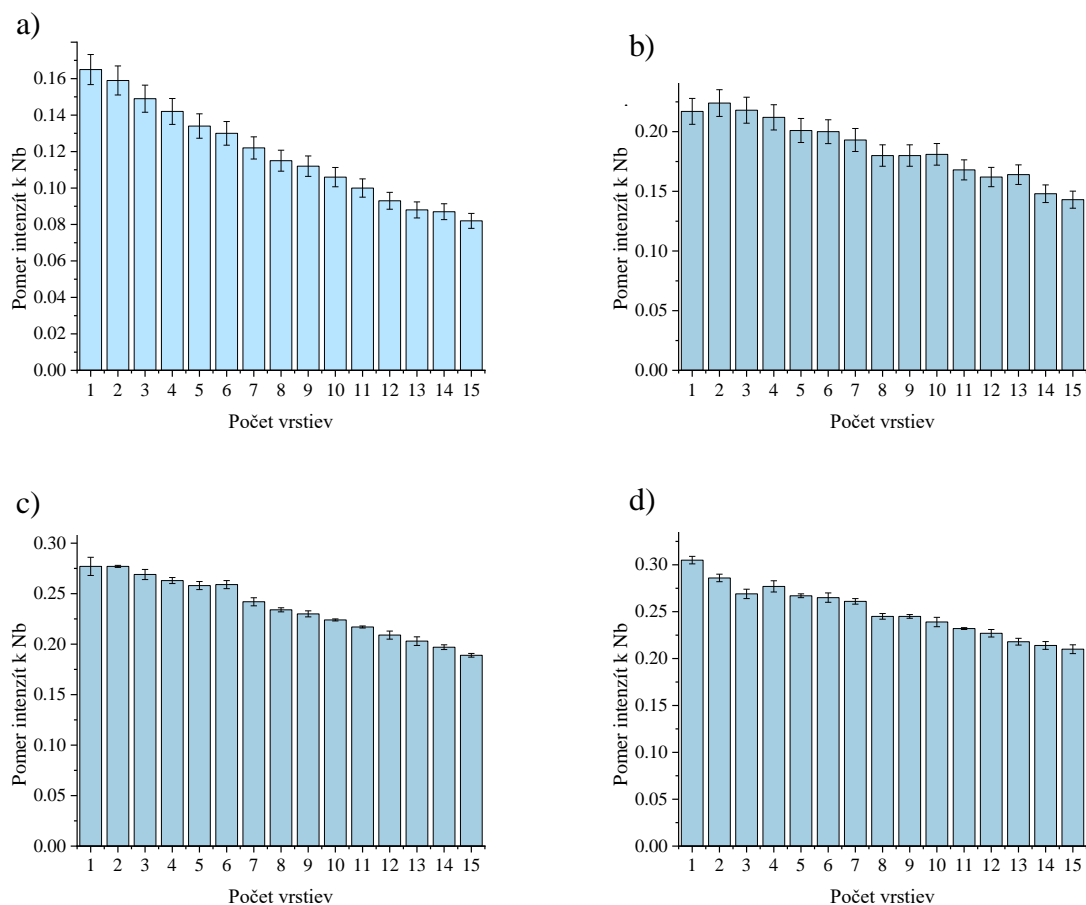


Obr. 34 Grafické závislosti pomeru intenzít k Nb od počtu vrstiev pre jednotlivé prvky: a) La b) Sm c) Gd a d) Dy

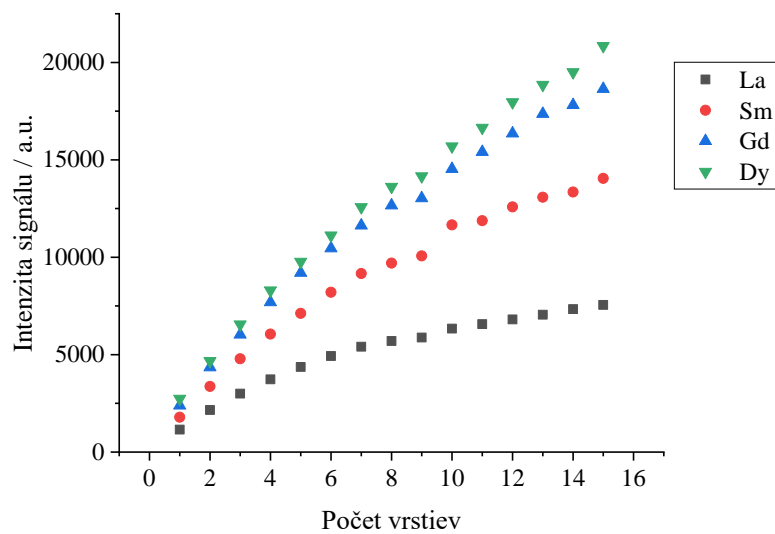
Pomery intenzít k Nb so stúpajúcim počtom vrstiev klesali, najvýraznejšie pre lantán. Samotné intenzity signálu však každým nánosom vzrastali z počiatku výraznejšie, neskôr sa intenzita až tak výrazne nemenila. Pre túto pastu sa vyhodnotilo len 10 vrstiev nakoľko ostatné vrstvy boli znehodnotené a nevhodné na meranie.

Roztok polyméru N

- zloženie zmesi: 30 g polymér N+ 6 g ESS č. 4
- sieťotlač, sito s hustotou vlákien 90/cm



Obr. 35 Grafické závislosti pomeru intenzít k Nb od počtu vrstiev pre jednotlivé prvky: a) La b) Sm c) Gd a d) Dy

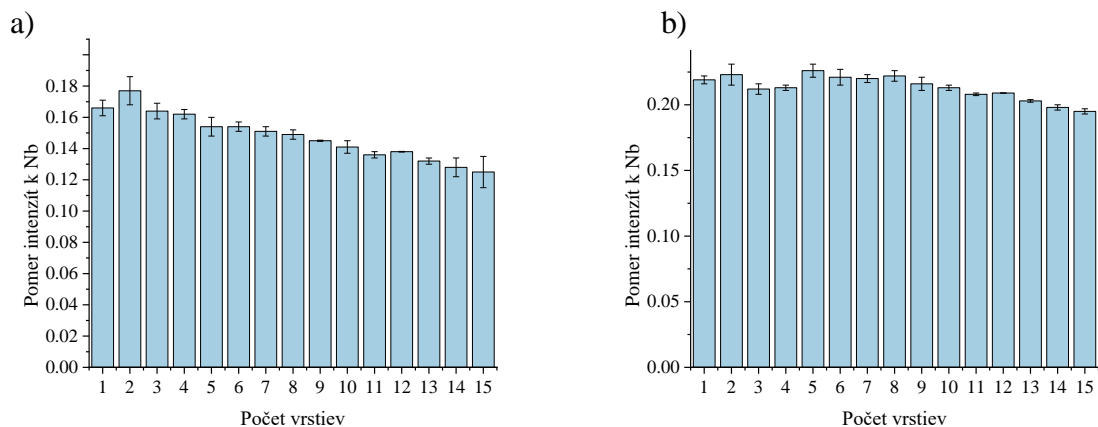


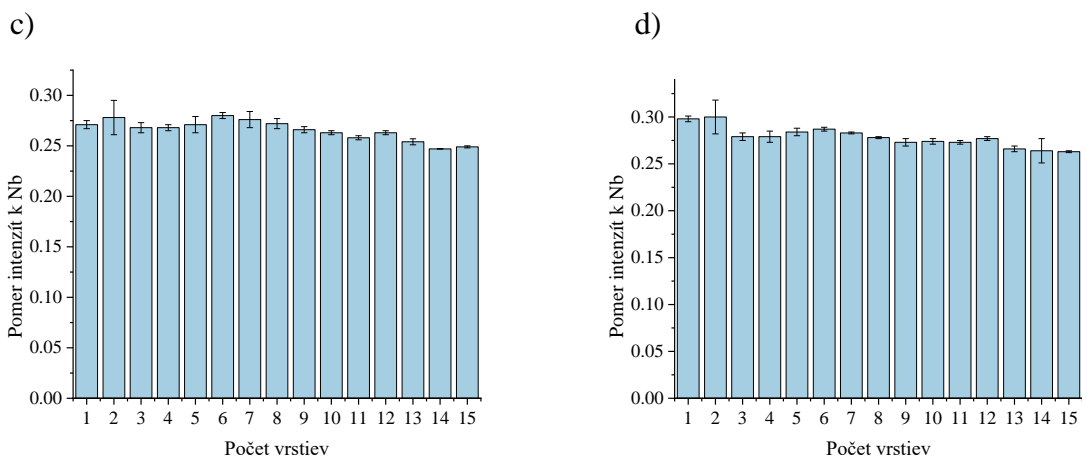
Obr. 36 Grafická závislosť intenzity signálu na počte vrstiev

So zvyšujúcim počtom vrstiev sa pomer intenzít znižoval, rovnako ako v predchádzajúcom prípade, najviac pre lantán. Samotné intenzity stúpali výraznejšie pri nižšom počte vrstiev a pri vyššom počte stúpala intenzita už o niečo menej výrazne, najmä pre lantán.

Roztok polyméru F

- zloženie zmesi: 30 g polymér F + 6 g ESS č. 4
- sieťotlač, sito s hustotou vlákien 90/cm



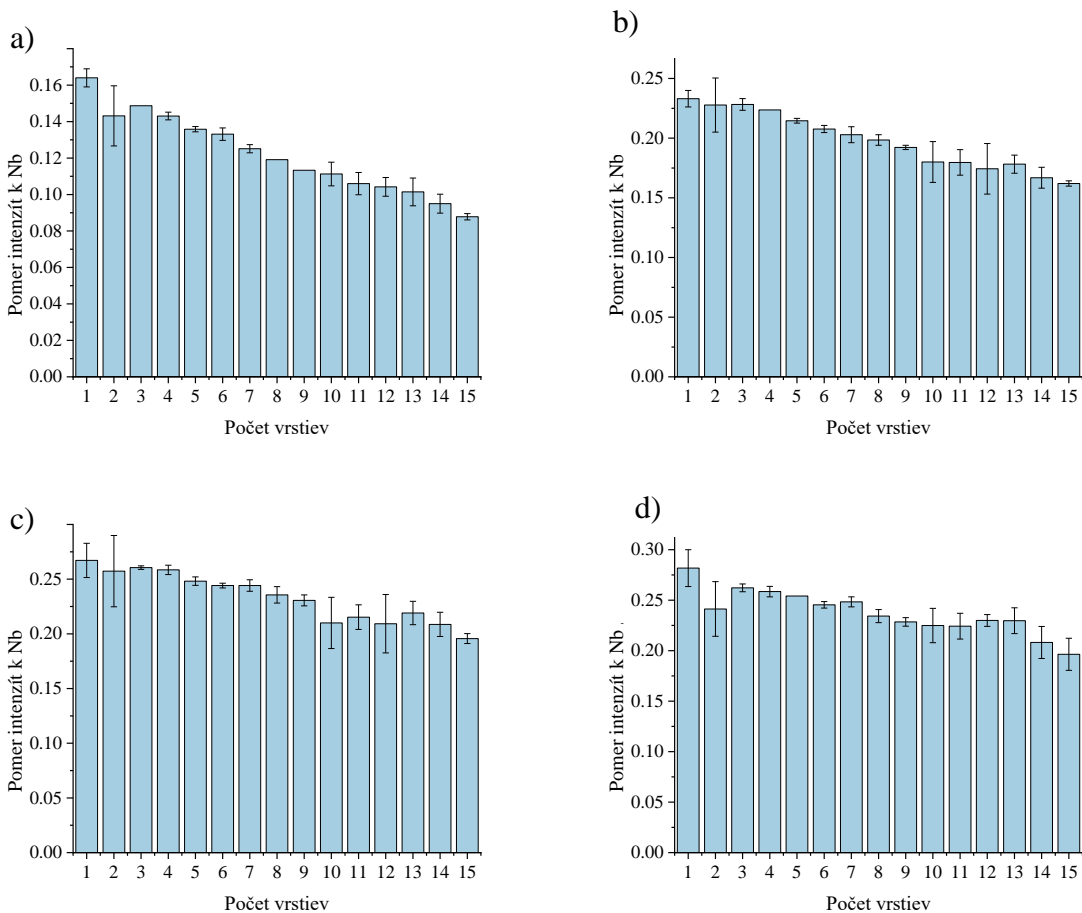


Obr. 37 Grafické závislosti pomeru intenzít k Nb od počtu vrstiev pre jednotlivé prvky: a) La b) Sm c) Gd a d) Dy

V prípade polyméru F pomery intenzít s narastajúcim počtom vrstiev až tak neklesali ako v prípade polyméru M a N, klesali najmä v prípade lantánu.

Roztok polyméru M + UCNP

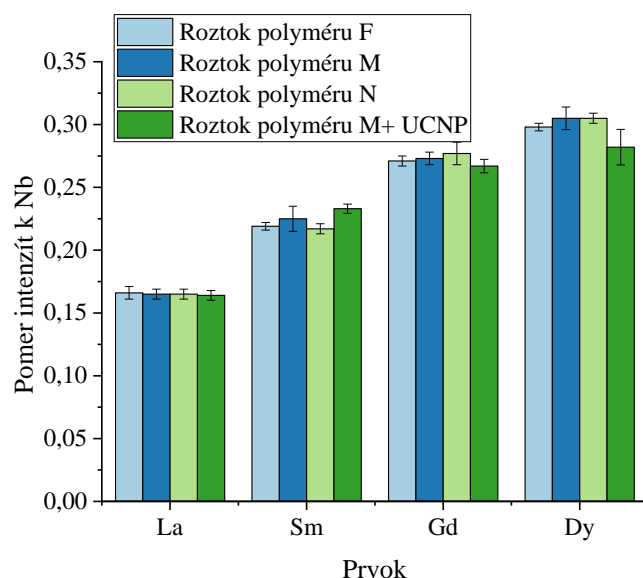
- zloženie zmesi: 30 g polymér M + 0,78 g UCNP + 6 g ESS č. 4
- sieťotlač, sito s hustotou vlákien 90/cm



Obr. 38 Grafické závislosti pomeru intenzít k Nb od počtu vrstiev pre jednotlivé prvky: a) La b) Sm c) Gd a d) Dy

Roztok polyméru M v kombinácii s UCNP nemal žiaden vplyv na intenzitu signálu pri žiadnom prvku, tým pádom prídavok UCNP nijak ESS neovplyvňuje. Pomery intenzít sú takmer totožné ako pri iných uvedených polyméroch.

Porovnanie polymérov



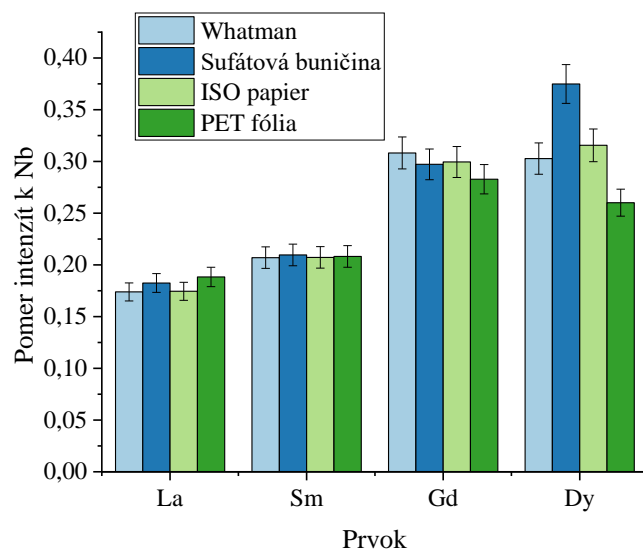
Obr. 39 Grafická závislosť pomerov intenzít k Nb na druhu polyméru

Na základe Obr. 39 je zjavné, že nezáleží na type polyméru, z ktorého pasta pozostáva. Pre všetky polyméry sú výsledky takmer porovnateľné, avšak z hľadiska práce, či lesku sa najviac osvedčili polyméry F a M. Zároveň sa zistilo, že prídanie UCNP do zmesi nemá vplyv na intenzitu signálu.

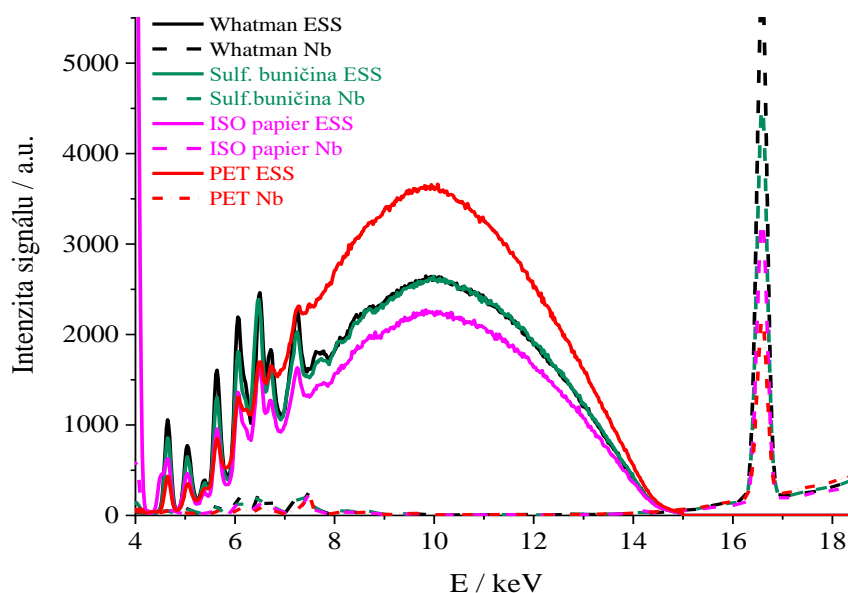
Intenzity signálu pre všetky uvedené polyméry vzrastali výrazne len do určitej vrstvy, od približne 9 vrstvy sa nemenili už menej výrazne.

4.5 Experimenty s ESS č. 5

Táto zmes bola potláčaná na rôzne typy substrátov, a to na sulfátovú buničinu, ISO papier, Whatman no. 1 papier (d=185 mm) a PET fóliu. Na tlač bol použitý polymér M a výtlačky boli robené pomocou sieťotlače, 1 vrstva. Pasta pozostávala z 10 g polyméru a 2 g ESS. Vzorky boli zmerané pomocou XRF a na vyhodnotenie bola použitá nová metóda nulovej línie.



Obr. 40 Grafické znázornenie priemernej intenzity k Nb pre jednotlivé lantanoidy



Obr. 41 Spektrum jednotlivých lantanoidov a nióbu pre všetky typy substrátov

Priemerné intenzity jednotlivých lantanoidov sa výrazne nemenia v závislosti od typu substrátu s výnimkou dysprózia, kedy sú hodnoty odlišné pre rôzne typy substrátu.

Samotné intenzity pre jednotlivé lantanoidy sa však líšili a najvyššie intenzity sa dosiahli na Whatman papieri, naopak najnižšie pri PET fólii.

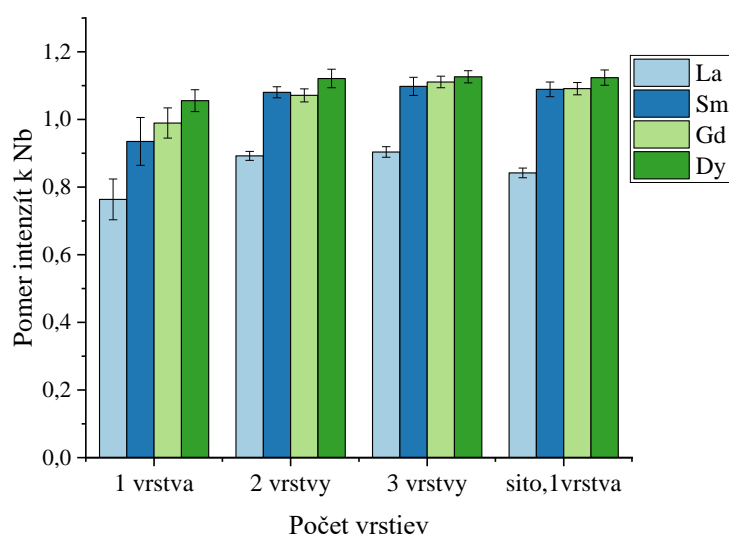
4.6 Experimenty s ESS č. 6 a 7

Tieto zmesi boli upravené tak, aby sa znížil obsah nióbu oproti predchádzajúcim. Pri ESS 6 a 7 sa testovala sieťotlač aj tampónová tlač, pričom sa pasty optimalizovali pre tampónovú tlač za cieľom dosiahnuť intenzitu signálu porovnateľnú so sieťotlačou. Zároveň bolo úlohou

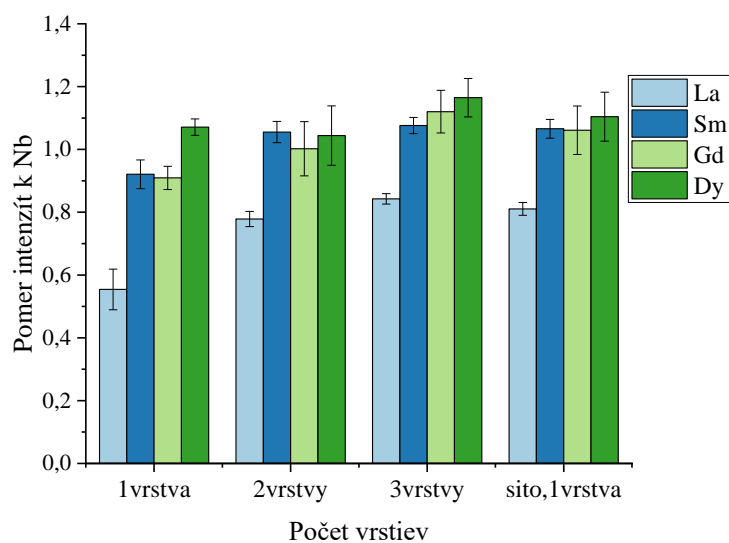
docieľiť ekvisignálnosť zmesi. Do týchto zmesí sa zároveň pridával upkonverzný prášok, pretože výsledná značka bude kombináciou týchto dvoch komponentov.

Vrstvenie ESS6 – tampónová tlač

- zloženie zmesi: 4 g zo zmesi (20 g roztok polyméru F + 4 g ESS + 520 mg UCNP) + 1 g Dowanol
- tampónová tlač, oceľové klišé s fotopolymérnou vrstvou č. 4
- tlač na ISO papier, Whatman
- vrstvenie: 1–3 vrstvy
- vyhodnotenie pomocou XRF

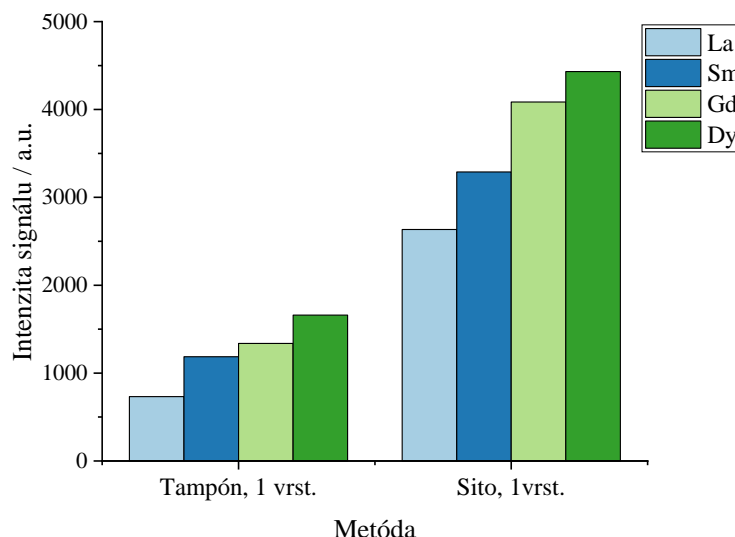


Obr. 42 Grafická závislosť pomeru intenzít k Nb od počtu vrstiev pre tampónovú tlač a 1 vrstvu sieťotlač pre Whatman



Obr. 43 Grafická závislosť pomeru intenzít k Nb od počtu vrstiev pre tampónovú tlač a 1 vrstvu pre sieťotlač pre ISO papier

Jednotlivé pomery intenzít k Nb pre 1 vrstvu sú s porovnaním 1 vrstvy pre sito nižšie, pre 2 a 3 vrstvy sa už výraznejšie nelíšia.

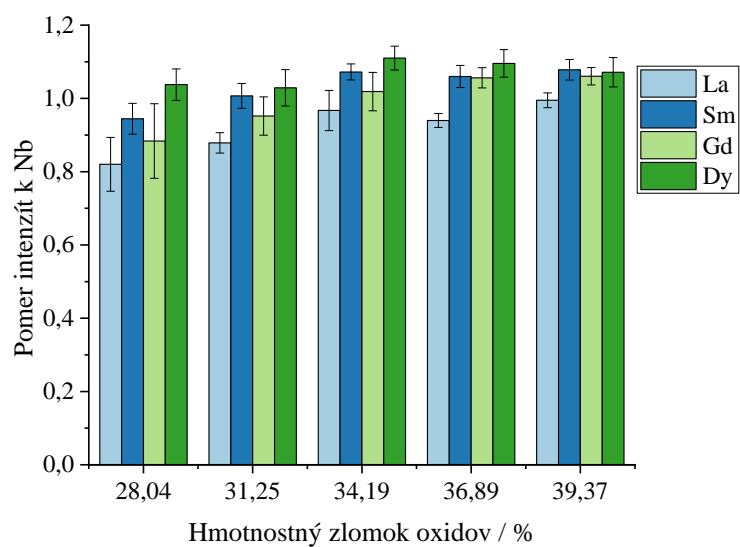


Obr. 44 Porovnanie intenzít pre 1 vrstvu tampón a 1 vrstvu sieťotlač pre Whatman

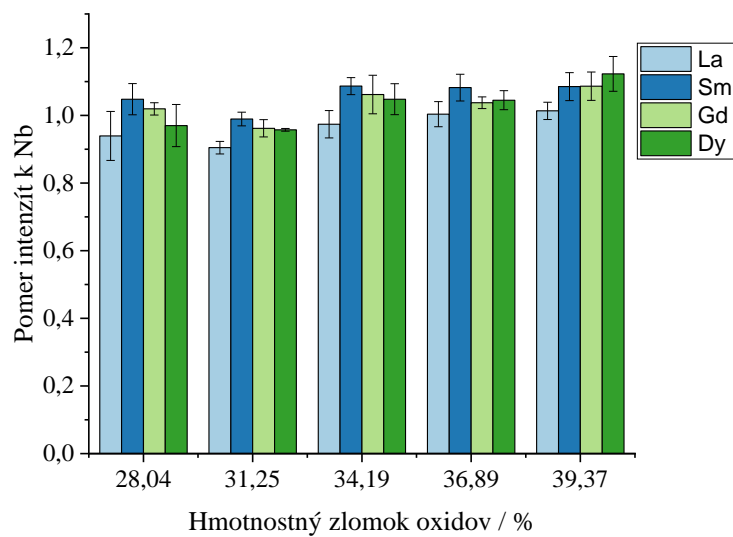
Ako je možné vidieť na Obr. 44, intenzity signálu pre jednu vrstvu pre tampón sú podstatne nižšie ako pre sieťotlač. Pre dosiahnutie porovnateľnej intenzity je potrebné vzorku nanášať buď aspoň v troch vrstvách, alebo zvýšiť množstvo sušiny ekvisignálnej zmesi.

Škála ESS č. 6

Vzhľadom na neporovnateľné intenzity pre sieťotlač a tampónovú tlač sa pripravila škála vzoriek s vyšším obsahom sušiny. Do 10 g roztoku polyméru F sa pridalo postupne 3, 3,5, 4, 4,5, a 5 g ESS č. 6 a 260 mg UCNP pričom sa zisťovalo aké množstvo bude dostačujúce pre tampónovú tlač. Aby sa zachovala hustota pasty ako pri 2 g do 10 g polyméru, prerátal sa prídavok Dowanolu vid' Tab. 3 v kapitole 3.3.2. Dowanol sa pridával do 2 g zmesi, ktorá sa odoberala z už pripravenej vzorky. Výtlačky boli zmerané pomocou XRF.



Obr. 45 Grafická závislosť pomeru intenzít k Nb od hmotnosti oxidov v suspenzii tlačovej kompozície pre ISO papier



Obr. 46 Grafická závislosť pomeru intenzít k Nb od hmotnosti oxidov v suspenzii tlačovej kompozície pre Whatman

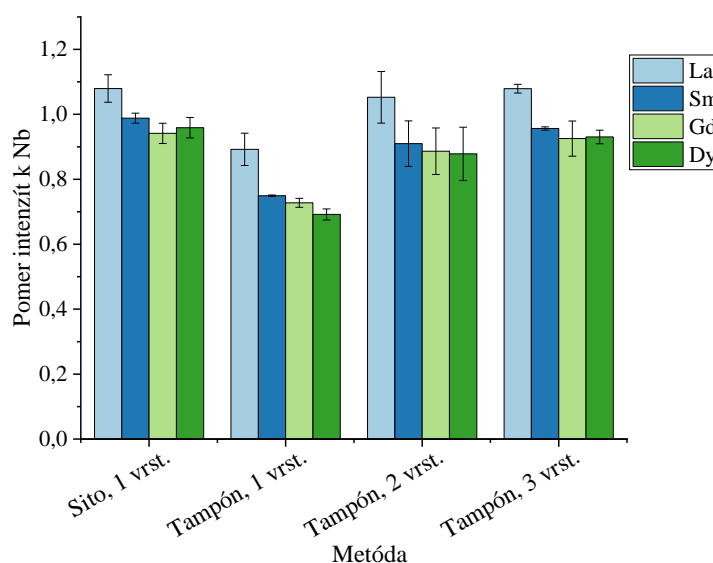


Obr. 47 Grafická závislosť intenzity signálu na metóde tlače a množstva sušiny pre Sm

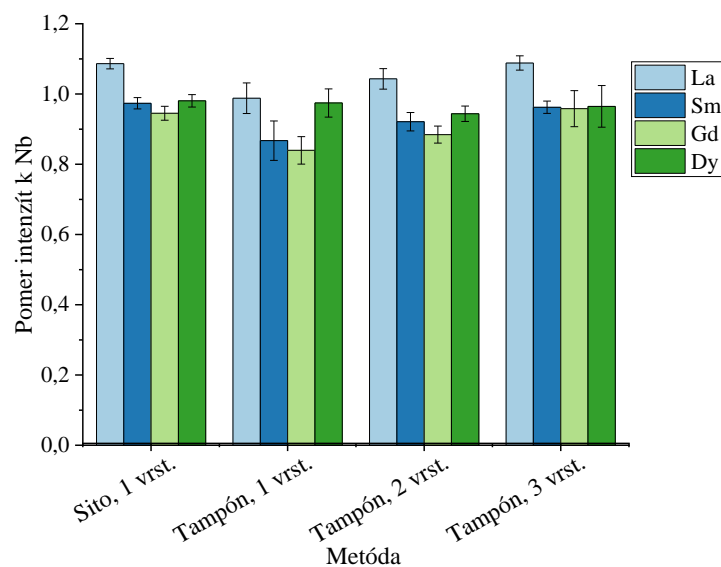
Pridaním 5 g ESS do polyméru sa podarilo zvýšiť intenzitu signálu pre tampón takmer porovnateľnú so sieťotlačou pre 1 vrstvu, čím sa podarilo optimalizovať správne zloženie pasty pre túto metódu.

Vrstvy s ESS č. 7 – tampónová tlač

- zloženie zmesi: 2 g z (10 g roztok polyméru F + 2 g ESS + 260 mg UCNP) + 0,5 g Dowanol
- vrstvenie, 1–3 vrstvy
- tampónová tlač, oceľové klišé s fotopolymérnou vrstvou č. 4
- typy papierov: whatman, ISO papier
- Vyhodnotenie pomocou XRF

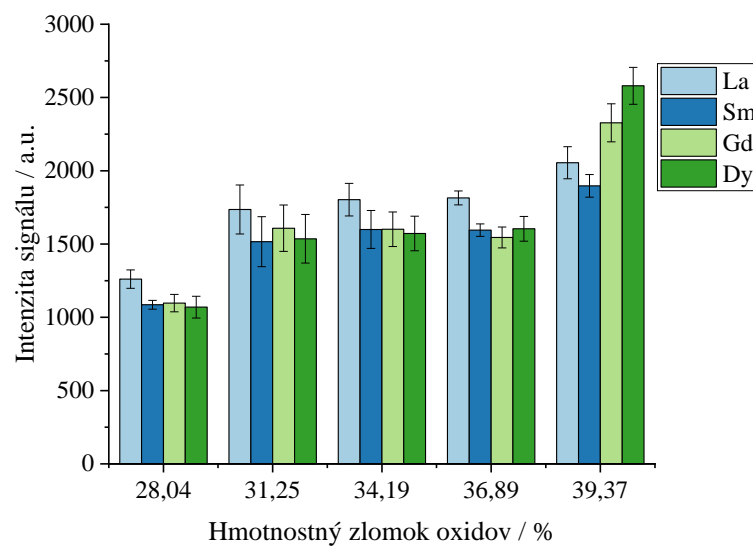


Obr. 48 Grafická závislosť pomeru intenzít k Nb od typu tlače a počtu vrstiev pre Whatman

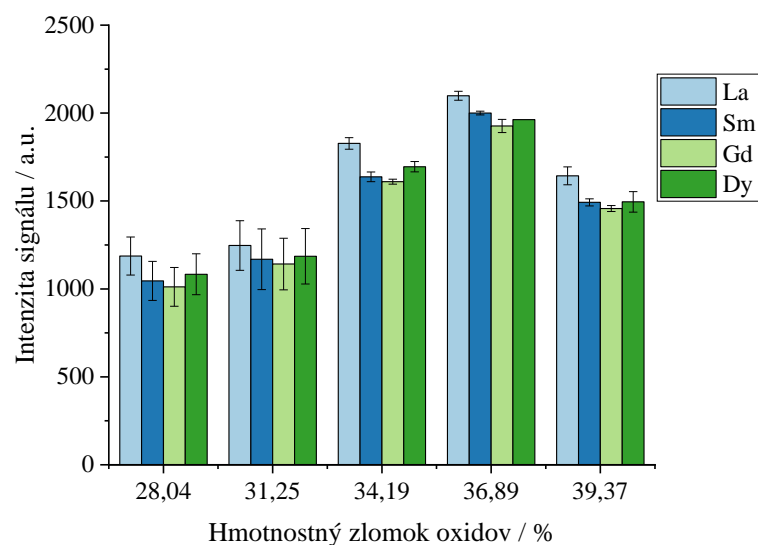


Obr. 49 Grafická závislosť pomeru intenzít k Nb od typu tlače a počtu vrstiev pre ISO papier

ESS7 – škála



Obr. 50 Grafická závislosť intenzít signálu od množstva oxidov v suspenzii tlačovej kompozície pre jednotlivé lantanoidy pre Whatman

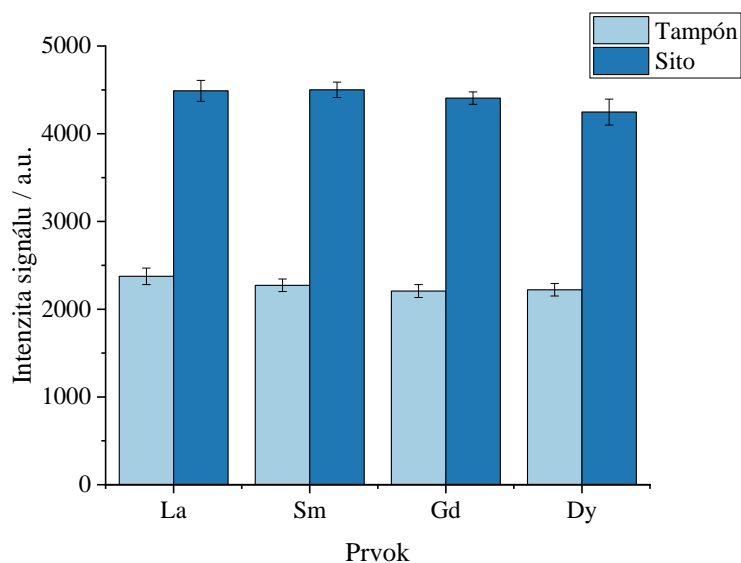


Obr. 51 Grafická závislosť intenzít signálu od množstva oxidov v suspenzii tlačovej kompozície pre jednotlivé lantanoidy pre ISO papier

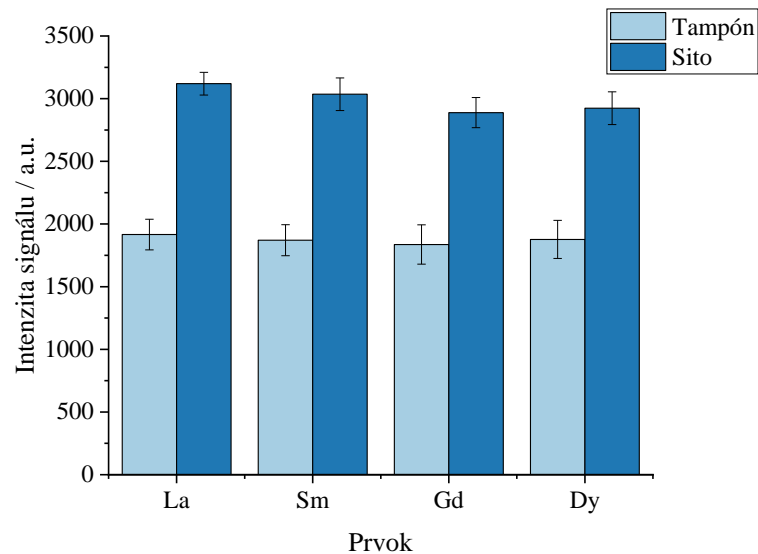
Ako je znázornené na Obr. 51, intenzity signálu postupne narastali, avšak pri množstve 39,37 hm % došlo k výraznému poklesu. Je možné, že došlo k zlému zmeraniu vzorky, čo sa v praxi môže stať.

4.7 Experimenty s ESS č. 8

- Tampónová tlač (10 g polyméru F + 5 g ESS č. 8) + 0,3 g Dowanol
- oceľové klišé s fotopolymérnou vrstvou č. 5
- Sieťotlač (10 g polyméru F + 2 g ESS č. 8)
- ISO, Whatman
- analýza pomocou XRF



Obr. 52 Grafická závislosť intenzity signálu pre jednotlivé lantanoidy pre Whatman



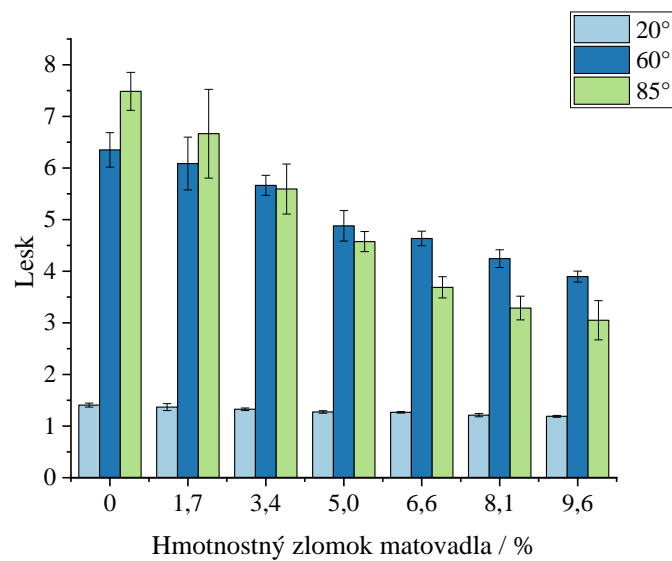
Obr. 53 Grafická závislosť intenzity signálu pre jednotlivé lantanoidy tlače pre ISO papier

Na tento experiment bolo použité oceľové kliše s fotopolymérnou vrstvou č. 5 s motívom kolieska, ktoré malo inú výšku rastra ako kliše č. 4, teda bolo iné množstvo prenesenej farby čím sa mierne znížil signál odozvy pre tampónovú tlač. Odozva je však dostatočujúca pre odstienenie nežiaducich prvkov obsiahnutých v papieri. Zároveň sa podarilo dosiahnuť ekvisignality zmesi s malými odchýlkami, čo je možné vidieť na Obr. 52 a Obr. 53.

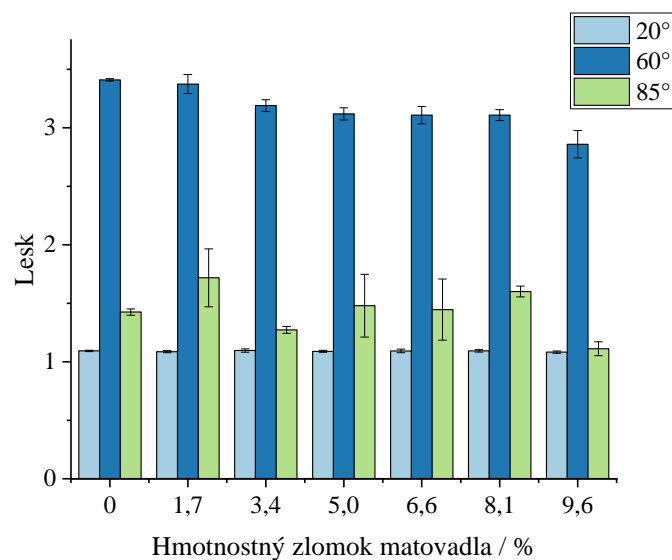
4.8 Meranie lesku

Na meranie lesku sa používal leskometer Byk pri troch rôznych uhloch 20, 60 a 85°. Lesk sa meral pre čisté polyméry M, F a N a zároveň pre polyméry M a F s použitím matovadla v rôznom pomere. Vzorky boli pripravené z 8 g polyméru, do ktorých sa navážilo 0,04, 0,08, 0,12, 0,16, 0,20 a 0,24 g matovadla a tlačili sa pomocou sieťotlače na ISO papier a Whatman.

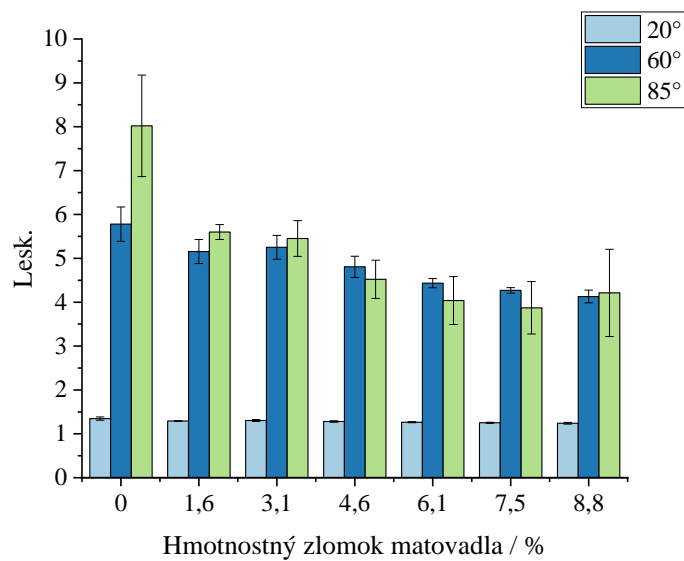
o



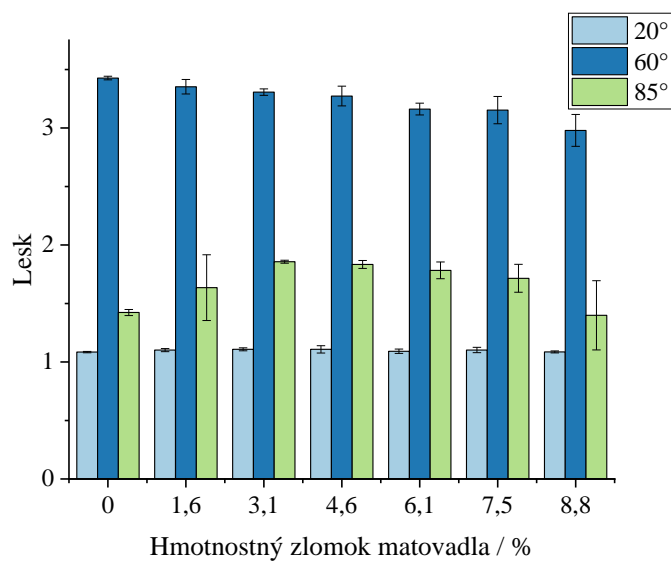
Obr. 54 Grafická závislosť lesku na množstve matovadla pre roztok polyméru F a ISO papier



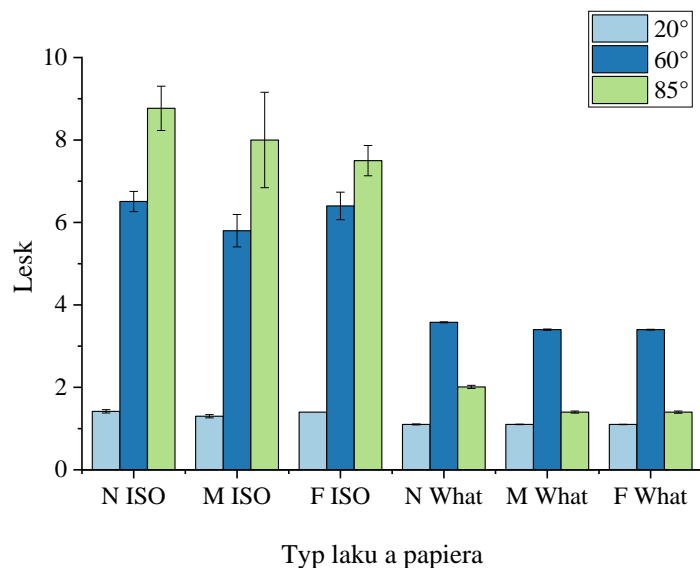
Obr. 55 Grafická závislosť lesku na množstve matovadla pre roztok polyméru F a Whatman



Obr. 56 Grafická závislosť lesku na množstve matovadla pre roztok polyméru M a ISO papier



Obr. 57 Grafická závislosť lesku na množstve matovadla pre roztok polyméru M a Whatman



Obr. 58 Grafické znázornenie leskov od typu polyméru a papiera

Z porovnania polymérov sa ukázalo, že polymér s najvyšším leskom je polymér N. Prídavok matovadla však nijak neovplyvnil lesk polymérov, hodnoty nemali žiaden trend a tak sa od matovania upustilo.

4.9 Prehľad ESS

Najvýznamnejšie experimenty prebiehali s ESS č. 4, 5, 6, 7, 8 najmä od ESS č. 6. Ich prehľad s pomermi k Nb je uvedený v Tab. 7.

Tab. 7 Prehľad jednotlivých ekvisignálnych zmesí s pomermi intenzít k Nb pre 1 tlačенú vrstvu na ISO papier

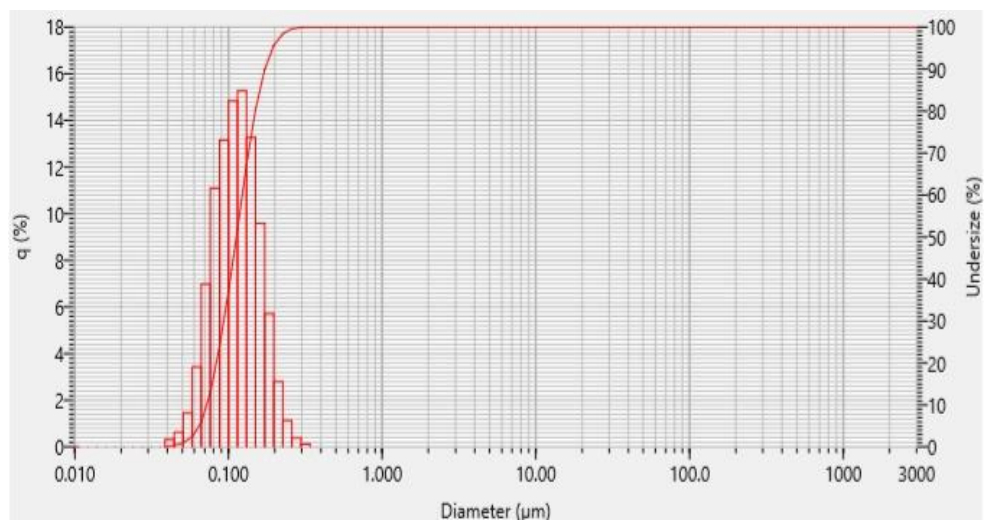
	ESS č. 4		ESS č. 5		ESS č. 6		ESS č. 7		ESS č. 8	
Oxid prvku	Pomer intenzít k Nb	hm %	Pomer intenzít k Nb	hm %	Pomer intenzít k Nb	hm %	Pomer intenzít k Nb	hm %	Pomer intenzít k Nb	hm %
La	0,158	8,65	0,174	10	0,811	24,1	1,08	27,28	0,99	25,22
Sm	0,211	8,85	0,207	9	1,066	19,28	0,988	17,84	0,963	18,34
Gd	0,282	10,06	0,299	10	1,061	16,06	0,941	14,86	0,916	15,28
Dy	0,311	10,06	0,316	10	1,104	16,06	0,959	14,86	0,927	15,28
Nb	–	62,37	–	61	–	24,5	–	25,18	–	25,90

Veľkosť častíc ESS

Veľkosť častíc sa čiastočne líšila pre daný typ zmesi. Pre ESS č. 6, 7 a 8 sú uvedené v tabuľke Tab. 8

Tab. 8 Tabuľka uvedených veľkostí častíc zmesí

	Medián veľkosti (μm)	Priemerná veľkosť (μm)
ESS č. 6	0,102	0,106
ESS č. 7	0,103	0,108
ESS č. 8	0,113	0,119



Obr. 59 Ukážka grafu pre meranie veľkosti častíc ESS č. 8

5 ZÁVER

Cieľom tejto práce bolo pripraviť tlačové formulácie zmesí vybraných oxidov pre sieťotlač a tampónovú tlač, optimalizovať zloženie tlačovej formulácie z hľadiska detekovateľnosti, pripraviť tlačené značky sieťotlačou a tampónovou tlačou. Celá táto práca prebieha pod projektom z ministerstva vnútra Českej republiky, preto niektoré informácie o zlúčeninách ostali utajené.

Hlavnou úlohou projektu je vytvoriť identifikátor na identifikáciu a značenie papierových dokumentov pomocou XRF. Nakoľko označenia, ktoré sa používajú dnes sú nie len väčšinou viditeľné, ale nevieme na základe nich priradiť odcudzený alebo stratený dokument vlastníčkovi, bolo potrebné pripraviť chemické značky, ktoré nebudú na prvý pohľad zjavné a zároveň budú niesť kód, ktorý identifikuje priamo vlastníka.

Študovali sa rôzne formulácie pást, keďže nebol známy XRF signál z tenkej vrstvy takmer neviditeľnej značky, nebolo známe ako hrubá musí byť vrstva polyméru s práškovými časticami, aký priemer častíc je vhodný, či je nutná opakovaná tlač značky na rovnaké miesto pre zvýšenie signálu, aká je reprodukovateľnosť tlače.

Prvá kompozícia pozostávala z Nb_2O_5 a polyméru M, pričom sa testovala odozva signálu tenkej vrstvy. Do polyméru sa pridávalo rôzne množstvo prášku Nb_2O_5 vid' kapitola 3.2.3. Na základe výsledkov sa podarilo určiť množstvo prášku, ktoré bolo potrebné na dosiahnutie potrebnej intenzity v prípade sieťotlače a na základe týchto výsledkov sa odvíjala príprava ekvisignálnej zmesi. Zistilo sa, že kompozícia pripravená s polymérom M nezasychala na site pri tlači a tak sa ním pracovalo aj v ďalších experimentoch.

Ďalšia kompozícia už bola pripravená s ekvisignálnou zmesou. Tlačilo sa 500 výtlačkov pomocou sieťotlače a zmeral sa každý 50-ty výtlačok pričom sa zisťovalo, či bude odozva konštantná. Na základe grafického znázornenia v kapitole 4.2 bolo možné konštatovať, že odozvy neboli stále rovnaké a kvôli tomu je do zmesi oxidov lantanoidov pridávaný niób ako vnútorný štandard.

Nasledujúce kompozície sa postupne optimalizovali a východisková kompozícia, ktorá mala dostatočnú odozvu na XRF pozostávala z 10 g polyméru a 2 g ESS v prípade sieťotlače. Ďalšie experimenty boli založené na zisťovaní odozvy signálu pri natlačení jednej a viac vrstiev na seba, pričom sa zistilo, že pre sieťotlač je postačujúca 1 vrstva, ďalej sa sledovalo ako narastá signál pri nanášaní viac vrstiev na seba. Taktiež sa skúšali prestroje tlače pričom sa zistilo, že naša pasta nemení vlastnosti a nezasychá na site ani pri dlhšom časovom prestoji. Zároveň sa testovali aj iné polyméry, s ktorými sa pracovalo rovnako dobre ako s polymérom M a taktiež sa skúšalo pridanie UCNP do zmesi. Ako optimálne množstvo sa zvolilo 260 mg do 10 g polyméru na základe iných experimentov, ktoré neboli cieľom tejto práce, ale nakoľko výsledná kompozícia by mala pozostávať aj z UCNP, bolo potrebné určiť správne množstvo.

Testovali sa aj rôzne substráty na ktoré sa tlačili tenké vrstvy, pričom najvyššie intenzity sa dosahovali na Whatman no. 1, najnižšie na PET fólii. Naďalej sa pracovalo s Whatman no. 1, zároveň sa stále tlačilo aj na ISO papier. Keďže intenzity sa môžu líšiť v závislosti od typu

substrátu, používal sa Nb ako vnútorný štandard, pretože pomery intenzít signálu k Nb sú stále rovnaké pre všetky substráty, čo je podmienkou pre vytvorenie kódu.

Optimalizovala sa kompozícia aj pre tampónovú tlač, skúšali sa rôzne klišé, či polohy tampónu aby sa dosiahli najlepšie výsledky pri tlači. Optimalizované množstvo sušiny ESS pre tampón bolo 39,37 %.

Ďalšie ekvisignálne zmesi boli upravované podľa výsledných dát tak, aby sa dosiahla ekvisignalita zmesi, pretože to je východiskom pre tvorbu kódov. Pri poslednom experimente s ESS č. 8 sa podarilo docieľiť takmer ekvisignálne dáta a zároveň optimalizovať kompozície pre sieťotlač a tampónovú tlač.

Na základe týchto výsledkov je možné lepšie formulovať nové tlačové kompozície pre vytvorenie identifikačného kódu.

6 ZOZNAM SKRATIEK A POUŽITÝCH SYMBOLOV

XRF	Röntgenová fluorescencia
RTG	Röntgenové žiarenie
EDXRF	Energetický disperzný systém
WDXRF	Vlnovo disperzný systém
ω_q	Röntgenofluorescenčný výt'azok
QR kód	Quick response code
DM	Data matrix
DMP	Direct part marking
MOF	Kovovo-organické rámce
DSC	Diferenčná skenovacia kalorimetria
SLM	Selektívne laserové tavenie
LMD	Laserové nanášanie kovov
NIP	Non-impact printing
QA/QC	Kontrola kvality
PMI	Pozitívna identifikácia materiálu
NDT	Nedeštruktívne testovanie
ESS	Ekvisignálna zmes
UCNP	Up-konverzný prášok

7 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] BROUWER, Peter. *Theory of XRF: Getting acquainted with the principles*. 3rd ed. Almelo, The Netherlands: PANalytical B.V., 2010. ISBN 90-9016758-7.
- [2] MESTEK, Oto. *Stanovení prvků pomocí přenosného rentgenově fluorescenčního analyzátoru: pracovní text pro Podzemní výukové středisko JOSEF* [online]. Vysoká škola Chemicko - Technologická v Praze, 2010 [cit. 2019-02-21].
- [3] NICHOLSON, John. *HazMat* [online]. 2017 [cit. 2019-04-23]. Dostupné z: <http://hazmatmag.com/2017/09/validation-of-handheld-x-ray-fluorescence-for-in-situ-measurement-of-mercury-in-soils/>
- [4] PANCHUK, Vitaly, Irina YAROSHENKO, Andrey LEGIN, Valentin SEMENOV a Dmitry KIRSANOV. Application of chemometric methods to XRF-data – A tutorial review. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2018, **1040**, 19-32 [cit. 2019-02-10]. DOI: 10.1016/j.aca.2018.05.023. ISSN 00032670. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267018306123>
- [5] JENKINS, Ron. X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2000, 2000-09-15 [cit. 2019-02-10]. DOI: 10.1002/14356007.b05_675. ISBN 3527306730. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.b05_675
- [6] JENKINS, Ron. X-Ray Techniques: Overview. MEYERS, Robert A., ed. *Encyclopedia of Analytical Chemistry* [online]. Chichester, UK: John Wiley, 2006, 2006-09-15 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1002/9780470027318.a6801. ISBN 0470027312. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470027318.a6801>
- [7] CHEN, Hongyu, Melissa M. ROGALSKI a Jeffrey N. ANKER. Advances in functional X-ray imaging techniques and contrast agents. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2012, **14**(39) [cit. 2019-02-12]. DOI: 10.1039/c2cp41858d. ISSN 1463-9076. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2cp41858d>
- [8] MIERTUŠ, Stanislav, Ernest BEINROHR, Juliana RIŠOVÁ a Kolektív. *Atómová a molekulová spektroskopia*. Bratislava: Alfa, Bratislava, 1991. ISBN 80-05-00946-1.
- [9] ČERNOHORSKÝ, Tomáš a Pavel JANDERA. *Atomová spektroskopie*. Univerzita Pardubice: Editační středisko Univerzity Pardubice, 1997. ISBN 80-7194-114-X.
- [10] FAHRNI, Christoph J. Biological applications of X-ray fluorescence microscopy: exploring the subcellular topography and speciation of transition metals. *Current Opinion in Chemical Biology* [online]. 2007, **11**(2), 121-127 [cit. 2019-02-17]. DOI: 10.1016/j.cbpa.2007.02.039. ISSN 13675931. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1367593107000336>
- [11] SATTAYASAMITSATHIT, Sirilak, Jared BURDICK, Ralph BASH, Proespichaya KANATHARANA, Panote THAVARUNGKUL a Joseph WANG. Alloy Nanowires Bar

Codes Based on Nondestructive X-ray Fluorescence Readout. *Analytical Chemistry* [online]. 2007, **79**(19), 7571-7575 [cit. 2019-02-19]. DOI: 10.1021/ac071206m. ISSN 0003-2700.

Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac071206m>

[12] BULBARELLO, Andrea, Sirilak SATTAYASAMITSATHIT, Agustin G. CREVILLEN, et al. Striped Alloy Nanowire Optical Reflectance Barcodes Prepared from a Single Plating Solution. *Small* [online]. 2008, **4**(5), 597-600 [cit. 2019-02-21]. DOI:

10.1002/sml.200701047. ISSN 16136810. Dostupné z:

<http://doi.wiley.com/10.1002/sml.200701047>

[13] DEMIROK, U. Korcan, Jared BURDICK a Joseph WANG. Orthogonal Multi-Readout Identification of Alloy Nanowire Barcodes. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2009, **131**(1), 22-23 [cit. 2019-02-21]. DOI: 10.1021/ja806396h. ISSN 0002-7863.

Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja806396h>

[14] NECHVÁTAL, Marek. *Možnosti využití příručního RTG-fluorescenčního spektrometru k analýze hornin a roztoků*. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, katedra geologie, 2017. Diplomová. Univerzita Palackého v Olomouci. Vedoucí práce RNDr. Petr Sulovský, Ph.D.

[15] KEATING, C.D. a M.J. NATAN. Striped Metal Nanowires as Building Blocks and Optical Tags. *Advanced Materials* [online]. **15**(5), 451-454 [cit. 2019-02-22]. DOI:

10.1002/adma.200390105. ISSN 09359648. Dostupné z:

<http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200390105>

[16] WANG, Joseph. Barcoded metal nanowires. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2008, **18**(34) [cit. 2019-02-24]. DOI: 10.1039/b803807d. ISSN 0959-9428. Dostupné z:

<http://xlink.rsc.org/?DOI=b803807d>

[17] LI, Xiashuang, Weiping HE, Lei LEI, Gaifang GUO, Tengyun ZHANG, Ting YUE a Ling HUANG. Controlled Laser-Induced Oxidation Marking for Submillimeter Unique Identification Tags Based on X-Ray Fluorescence. *IEEE Photonics Journal* [online]. 2016, **8**(2), 1-14 [cit. 2019-02-24]. DOI: 10.1109/JPHOT.2016.2531584. ISSN 1943-0655.

Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7414373/>

[18] MOSS, Chantrice, Suman CHAKRABARTI a David W SCOTT. *Parts Quality Management: Direct Part Marking of Data Matrix Symbol for Mission Assurance* [online].

NASA, USA, 2013, , 1-12 [cit. 2019-02-24]. Dostupné z:

<https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20130013036.pdf>

[19] DUONG, Binh, Helin LIU, Liyuan MA a Ming SU. Covert thermal barcodes based on phase change nanoparticles. *Scientific Reports* [online]. 2015, **4**(1) [cit. 2019-02-27]. DOI:

10.1038/srep05170. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/srep05170>

[20] WANG, Miao, Binh DUONG, Hicham FENNIRI a Ming SU. Nanomaterial-based barcodes. *Nanoscale* [online]. 2015, **7**(26), 11240-11247 [cit. 2019-02-27]. DOI:

10.1039/C5NR01948F. ISSN 2040-3364. Dostupné z:

<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5NR01948F>

- [21] WEI, Chao, Zhe SUN, Yihe HUANG a Lin LI. Embedding anti-counterfeiting features in metallic components via multiple material additive manufacturing. *Additive Manufacturing* [online]. 2018, **24**, 1-12 [cit. 2019-02-27]. DOI: 10.1016/j.addma.2018.09.003. ISSN 22148604. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214860418305189>
- [22] SHIKHA, Swati, Thoriq SALAFI, Jinting CHENG a Yong ZHANG. Versatile design and synthesis of nano-barcodes. *Chemical Society Reviews* [online]. 2017, **46**(22), 7054-7093 [cit. 2019-03-04]. DOI: 10.1039/C7CS00271H. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7CS00271H>
- [23] MERUGA, Jeevan M, William M CROSS, P STANLEY MAY, QuocAnh LUU, Grant A CRAWFORD a Jon J KELLAR. Security printing of covert quick response codes using upconverting nanoparticle inks. *Nanotechnology* [online]. 2012, **23**(39) [cit. 2019-03-05]. DOI: 10.1088/0957-4484/23/39/395201. ISSN 0957-4484. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/23/i=39/a=395201?key=crossref.c1654c8905c3322a28e1f2f6c5905959>
- [24] ZHANG, Yuhai, Lixin ZHANG, Renren DENG, Jing TIAN, Yun ZONG, Dayong JIN a Xiaogang LIU. Multicolor Barcoding in a Single Upconversion Crystal. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2014, **136**(13), 4893-4896 [cit. 2019-03-05]. DOI: 10.1021/ja5013646. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja5013646>
- [25] WANG, Leyu a Yadong LI. Na(Y 1.5 Na 0.5)F 6 Single-Crystal Nanorods as Multicolor Luminescent Materials. *Nano Letters* [online]. 2006, **6**(8), 1645-1649 [cit. 2019-03-05]. DOI: 10.1021/nl060684u. ISSN 1530-6984. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl060684u>
- [26] WHITE, Kiley A., Demetra A. CHENGELIS, Kristy A. GOGICK, Jack STEHMAN, Nathaniel L. ROSI a Stéphane PETOUD. Near-Infrared Luminescent Lanthanide MOF Barcodes. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2009, **131**(50), 18069-18071 [cit. 2019-03-07]. DOI: 10.1021/ja907885m. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja907885m>
- [27] BUCKLEY, Alastair. *Organic light-emitting diodes (OLEDs): materials, devices and applications*. Philadelphia: Woodhead Publishing, 2013. Woodhead Publishing series in electronic and optical materials, no. 36. ISBN 0857094254.
- [28] KIPPHAN, Helmut. *Handbook of print media: technologies and production methods*. New York: Springer, 2001. ISBN 3-540-67326-1.
- [29] KAPLANOVÁ, Marie. *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2009. ISBN 978-80-254-4230-2.
- [30] KMEC, Bartolomej. *VOLBA KAMEROVÉHO SYSTÉMU PRO KONTROLU KVALITY TISKU*. Brno, 2011. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Pavel Houška, Ph.D.
- [31] H PINTO, Alexandre. Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry: Principles and Applications for Analysis of Mineralogical and Environmental Materials. *Aspects in Mining & Mineral Science* [online]. 2018, **1**(2) [cit. 2019-04-03]. DOI:

10.31031/AMMS.2018.01.000506. ISSN 25780255. Dostupné z:
<http://crimsonpublishers.com/amms/fulltext/AMMS.000506.php>

[32] *www.bas.cz* [online]. [cit. 2019-04-03]. Dostupné z: https://www.bas.cz/innov-x-systems/rucni_analyzator_kovu_delta_professional.php

[33] In: *Labequip.com* [online]. [cit. 2019-04-05]. Dostupné z: <http://www.labequip.com/byk-gardner-microtrigloss-4563-206085-degree-gloss-meter.html?fbclid=IwAR0vC3M8U6HvhKbRCrVTClektldlNy4UkcyXZskZSVTnPYtydjwV8cjMIL6U>

[34] *Identifikátor pro značení a identifikaci papírových dokumentů pomocí rentgenové fluorescence*. 2019. Česká republika. 32 585. Uděleno 8.11.2018. Zapsáno 19.2.2019.

